

Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe bei höheren Hemicyaninen

Inauguraldissertation

zur Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie
vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

GEORG FOLZ

aus Hohenecken/Deutschland

1965

München

1966

BEZIEHUNGEN ZWISCHEN KONSTITUTION
UND FARBE BEI HÖHEREN HEMICYANINEN

I n a u g u r a l d i s s e r t a t i o n

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

Georg Folz

aus

Hohenecken/Deutschland

München, 1966

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen
Fakultät auf Antrag der

Herren Professoren

Dr. R. Wizinger

Dr. M. Brenner

Basel, den 23. November 1965

Prof. Dr. H. Annaheim

Dekan



Meiner lieben Frau !

Es ist mir ein aufrichtiges Bedürfnis, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. R. Wizinger, auf dessen Veranlassung die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, herzlich für die vielen Anregungen und allzeit tatkräftige Unterstützung zu danken, die er mir in großzügiger Weise hat zu Teil werden lassen.

Inhaltsübersicht

I.) Theoretischer Teil

	Seite
A) <u>Einleitung</u>	1
1.) <u>Der Farbstoffbegriff im Wandel</u> <u>der Anschauungen</u>	1
2.) <u>Kurze Charakteristik der Polyene,</u> <u>der sym. und unsym. Cyanine</u>	4
3.) <u>Die Problemstellung vorliegender</u> <u>Arbeit</u>	16
B) <u>Überblick über die dargestellten</u> <u>Substanzen</u>	19
1.) <u>Prinzipielles</u>	19
2.) <u>Darstellung des p-Dimethylamino-</u> <u>phenylpentadienals</u>	35
3.) <u>Die Farbstoffe</u>	44
a) Farbstoffe mit $n = 0$	44
b) Farbstoffe mit $n = 1, 2$ u. 3	60
C) <u>Konstitution und Farbe</u>	73
1.) <u>Über den Vinylensprung</u>	73
a) Bei den neugeschaffenen bzw. ausgemessenen Hemicyaninen	73
b) Vergleich der Dimethylamino- phenylhemicyanine mit Phenyl-, Anisyl-u. Furylhemicyaninen	91

2.) <u>Über die Mittelwertsregel unter</u> <u>bes. Berücksichtigung der p-</u> <u>Dimethylaminophenylhemicyanine</u>	96
3.) <u>Über einige sterische Aspekte</u>	125

II.) Experimenteller Teil

A) <u>Ausgangsprodukte</u>	132
B) <u>Farbsalze</u>	138

III.) Zusammenfassung	168
-----------------------------	-----

I.A) 'Einleitung

1.) Der Farbstoffbegriff im Wandel der Anschauungen

Im Jahre 1856 stellte William Perkin den ersten brauchbaren künstlichen Anilinfarbstoff, das Mauvein dar. Von diesem Zeitpunkt an wurden in immer schnellerer Folge, eine große Reihe von Farbstoffen synthetisiert, so daß bereits im Jahre 1876 N. O. Witt an Hand eines relativ umfangreichen Tatsachenmaterials seine bekannten Regeln über Konstitution und Farbe aufstellen konnte. Es zeigte sich aber bald, daß diese Systematik nicht ausreichte, um z.B. die Farbe der Triphenylmethanfarbstoffe zu erklären, da in den Formelbildern dieser Farbstoffe kein " Wittscher Chromophor " zu sehen war. Aus dieser Verlegenheit schien die sog. Chinontheorie zu helfen, die von R. Nietzki 1888 mit Nachdruck vertreten wurde. Je weiter die Zeit fortschritt, umso größer wurde die Schwierigkeit, ein umfassendes Aufbauprinzip für die farbigen Substanzen zu finden. In den Jahren 1924 und 1925 gelang es nun R. Wizinger¹⁾, aufbauend auf einigen wichtigen Erkenntnissen von W. Dilthey²⁾, die Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe in einigen einfachen Regeln zu umreißen. Diese Regeln

1) R. Wizinger, Ang. Chem. 39, 564(1926); Org. Farbst., Bonn, Dümmlers Verlag 1933.
2) W. Dilthey, J. pr. (2) 109, 273 (1925).

haben auch heute noch Gültigkeit, zumal es gelungen ist, durch Anwendung der modernen Mesomerielehre, sie nach der elektronentheoretischen Seite hin zu vertiefen³⁾.

Nach dem heutigen Stande der Erkenntnis, kann ganz allgemein ein Farbstoff als eine Verbindung charakterisiert werden, die folgende Merkmale aufweist:



Dabei bedeuten:

D = Elektronendonator, also die alten Wittschen Auxochrome $\text{CH}_3\text{O}-$, $\text{HO}-$, $\text{H}_2\text{N}-$, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}-$, sowie die ionoiden Auxochrome O^- , N^- , C^- .

P = Polarisierbare Gruppe, also z.B. der Benzolkern oder eine Kette konjugierter Doppelbindungen wie etwa in den Polymethinfarbstoffen.

A = Elektronenacceptor, also die Wittschen Chromophore $\text{O}_2\text{N}-$, $\text{ON}-$, $-\text{N}=\text{N}-$, $\text{O}=\text{C}<$, $-\text{N}=\text{C}<$, $\text{N}\equiv\text{C}-$, sowie die ionoiden Chromophore C^+ , N^+ .

In einem solchen System wird nun bis zu einem gewissen Grade, der abhängig ist von der Stärke des Elektronendonators und des Elektronenacceptors, sowie der Ausdehnung der polarisierbaren Kette, ein Ausgleich der Elektronendichte im Sinne der Pfeilrichtung stattfinden. Es sind bekanntlich jeweils mehrere Grenzstrukturen formulierbar, zwischen denen Mesomerie, d.h. Ausgleich der Elektronendichte, stattfindet. Das bedeutet eine

3) R. Wizinger, Meddelingen van de Vlaamse Chem. Vereniging, 19. Jaargang, Nr. 3, 65 - 115 (1957).

energetische Stabilisierung des Grundzustandes, wobei gleichzeitig die Energie der Anregungszustände durch die Mesomerie mehr gesenkt wird als die des Grundzustandes. Am Grundzustand mesomerer Verbindungen sind nur die energieärmsten Grenzstrukturen wesentlich beteiligt, während sich in den angeregten Zuständen das Beteiligungsverhältnis zu Gunsten der energiereicheren Grenzstrukturen verschiebt. Da sich letztere mit der Vergrößerung des Konjugationssystems sehr viel schneller vermehren als die energieärmeren Grenzstrukturen, ist mit zunehmender Mesomeriemöglichkeit eine größere Stabilisierung der Anregungszustände relativ zu den Grundzuständen und damit eine langwellige Verschiebung der Absorptionsbanden zu erwarten.

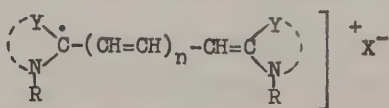
Zu dem gleichen Ergebnis führt auch die Betrachtung auf der Grundlage des MO-Verfahrens; es ergibt sich nämlich, daß die Energieterme der Molekelorbitale mit zunehmender Größe des Konjugationssystems zusammenrücken. Je größer das Konjugationssystem ist, desto geringer wird daher die Energiedifferenz zwischen dem obersten besetzten und dem untersten unbesetzten π -Elektronenzustand und desto längerwellig liegt die dieser Energiedifferenz entsprechende erste Absorptionsbande.

2.) Kurze Charakterisierung der Polyene, der symmetrischen und unsymmetrischen Cyanine

Zur Aufklärung der Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe eignen sich die Cyanine oder allgemeiner ausgedrückt die Methinfarbstoffe, auf Grund ihres relativ einfachen und übersichtlichen Baues ganz besonders als Modellsubstanzen. So hat gerade dieses Gebiet eine recht intensive Bearbeitung gefunden, an der namhafte Forscher beteiligt gewesen und noch beteiligt sind. Es seien hier vor allem W. König, R. Wizinger, G. L. S. Brooker, F. M. Hamer, G. Scheibe, A. van Dormael und H. Kuhn genannt.

Der Einfluß der Verlängerung des Konjugationssystems auf die Lichtabsorption wurde zuerst am Beispiel der symmetrischen und unsymmetrischen Cyanine systematisch untersucht⁴⁾. Zwischen den symmetrischen Cyaninen und den Diphenylpolyenen als den extremen Möglichkeiten der Anordnung einer polarisierbaren konjugierten Kette von Doppelbindungen, stehen als Zwischenstufen die unsymmetrischen Cyanine und die zu ihnen zu rechnenden Hemicyanine.

Die Farbstoffklasse der symmetrischen Cyanine läßt sich durch folgende allgemeine Formel charakterisieren:



4) W. König, J. pr. (2) 112, 1 (1926).

wobei $Y = H, -CH=CH-, -C(CH_3)_2, -O-, -Se-, >N\text{-Alkyl},$
 $R = H, \text{Alkyl}, \text{Aryl}, n = 0, 1, 2, 3 \dots\dots,$ bedeuten.
Die Gruppen $>NR$ und Y können miteinander durch Ring-
schluß verknüpft sein. Besonders intensiv bearbeitet
wurde das Gebiet der Cyanine mit Stickstoffheterocyclen
als Endglieder. Später wurden aber auch Cyanine mit
Pyrylium-, Thiopyrylium- und neuerdings auch mit carbo-
cyclischen Systemen (z.B. dem Tropyliumring) an beiden
Enden der Kette aufgebaut⁵⁾. Abgesehen von der ersten
Vinylengruppe, beim Übergang von $n = 0$ zu $n = 1$, deren
bathochrome Wirkung bis zu 150 m μ beträgt, verschiebt
jede weitere Vinylengruppe die Absorption der symmetri-
schen Cyanine um rund 100 m μ nach längeren Wellen. Zu-
nächst gilt dieses Regel für symmetrische Cyanine mit
Stickstoffheterocyclen oder Aminogruppen als Endgliedern.
In den letzten Jahren sind einige Ausnahmen bekannt ge-
worden, bei welchen der Vinylensprung wesentlich unter
100 m μ (60 - 80 m μ) liegt. Es sind dies die symmetri-
schen Diphenyl-, Dianisyl- und Dixanthylomethine. Dieser
eigenartige Befund braucht nicht dahingehend gedeutet
werden, daß die bisherige Regel ungültig ist, sondern
daß bei den genannten Ausnahmen der normale Effekt durch

5) Übersichten: F.M. Hamer, Quart. Rev. 4, 327 (1950);
L. G. S. Brooker, Experientia Suppl. II, 1955, S. 229;
F. M. Hamer, The Cyanine Dyes And Related Compounds,
Interscience Publishers, John Wiley a. Sons, London,
New York, 1964.

vorläufig noch nicht durchschaubare Einflüsse überlagert wird.

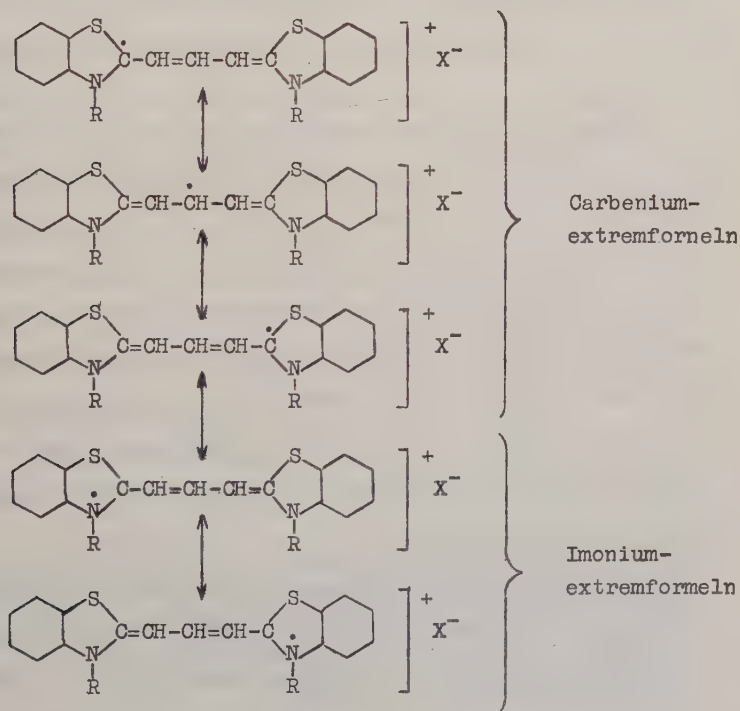
Sehr verschieden davon liegen die Verhältnisse bei den Diphenylpolyenen und den verwandten Polyenen mit den Gruppen $-\text{CH}_3$, $-\text{CHO}$, $-\text{COOH}$ an den Enden der Vinylenkette⁶⁾. Bei den Diphenylpolyenen ist eine wesentlich geringere bathochrome Wirkung der Vinylengruppen festzustellen und außerdem eine schwache Konvergenz mit zunehmender Kettenlänge. Beim Übergang vom ersten zum zweiten Glied der Reihe bewirkt eine Vinylengruppe die Verschiebung der Absorption um rund 35 m μ nach längeren Wellen; beim Übergang vom 6. zum 7. Glied ist der Einfluß auf 20 m μ gesunken, um schließlich zwischen dem 11. und 15. Glied auf einen Durchschnittswert von 9 m μ zurückzugehen.

Zur Erklärung dieser stark voneinander abweichenden Erscheinungen muß gesagt werden, daß im Aufbau der Polyene und symmetrischen Cyanine doch ganz beträchtliche Strukturunterschiede bestehen, die für das ungleiche spektrale Verhalten der beiden Körperklassen verantwortlich gemacht werden müssen.

In den symmetrischen Cyaninfarbstoffen wirken die erheblich basizitätsverstärkenden beiden Auxochrome (Elektronendonatoren mit unbesetzten Elektronenpaaren,

6) R. Kuhn und A. Winterstein, *Helv. chim. Acta* 12, 87 (1929); R. Kuhn, *Z. ang. Chem.* 50, 703 (1937); K. W. Hauser, R. Kuhn, A. Smakula, K. R. Kreuchen, *Z. Phys. Chem. (Abt. B)* 29, 365 (1935).

wie -N-Alkyl, -O- und ähnliche) und das stark acifizierende Carbenium -C-Atom (Elektronenacceptor, Chromophor) auf das konjugierte Doppelbindungssystem ein und zwar in dem Sinne, daß ein Ausgleich der Elektronendichte durch die Kette hindurch erfolgt. Man kann dies z. B. beim symmetrischen Trimethin der Benzthiazoliumreihe - und das gilt natürlich für alle anderen Trimethine gleichermaßen - durch 5 mesomere Grenzstrukturen symbolisieren, nämlich 3 Carbenium und 2 Imoniumzustände:



Bei Cyaninen mit mehr Methingruppen als dem hier angeführten Trimethin, nimmt natürlich die Möglichkeit zur Formulierung von Carbeniumextremzuständen entsprechend der Zahl der hinzugefügten -CH- Gruppen zu.

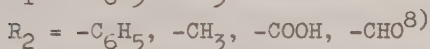
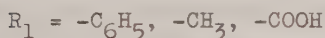
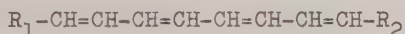
An dieser Stelle sei eingeflochten, daß wir im Folgenden, einmal der Einfachheit halber, stets die Carbeniumextremformeln benutzen werden, und zum andern, weil die Carbeniumformeln, wie wir noch sehen werden, die wichtigsten Umsetzungen am deutlichsten symbolisieren und auch für die Systematik sehr zweckmäßig sind. Allerdings muß gesagt werden, daß diese Carbeniumstrukturen im unangeregten Grundzustand bestimmt sehr wenig an der Mesomerie beteiligt sind.

Während nun bei den symmetrischen Cyaninen der Einfluß der starken Auxochrome und Chromophore auf die Methinkette sich solcherart auswirkt, daß ein vollständiger Ausgleich der Elektronendichte durch die Kette hin stattfindet, d. h. ein vollständiger Bindungsausgleich zwischen Doppel- und Einfachbindungen vorliegt, oder noch anders ausgedrückt, die Beweglichkeit der π -Elektronen so groß wird, daß sie in extremen Fällen an metallische Leitfähigkeit grenzt⁷⁾, ist bei den Diphenylpolyenen und verwandten Verbindungen

7) H. Kuhn hat auf Grund solcher Vorstellungen nach dem Sommerfeldschen Elektronengasmodell das Absorptionsverhalten symm. Cyanine quantenmechanisch in recht guter Übereinstimmung mit den exp. Daten berechnet: H. Kuhn, J. chem. Phys. 16, 840(1948); Helv. chim. Acta 31, 1441 (1948); Z. Elektrochem. 53, 165(1949); J. chem. Phys. 17, 1198 (1949).

die Wirkung der Substituenten an den Enden der vinylogenen Kette bei weitem nicht stark genug um eine derart große Beweglichkeit der π -Elektronen hervorzurufen.

Im Gegensatz zu den Cyaninfarbstoffen gibt es bei den offenkettigen Polyenen nur eine einzige energiearme Grenzstruktur, der die gewöhnlich zur Registrierung dieser Verbindungen benutzte Formel entspricht, z. B. :



Wenn auch daneben energiereichere Strukturen am Grundzustand beteiligt sind, die auf einen Ausgleich von Doppel- und Einfachbindungen wirken, so würde doch ein vollständiger Bindungsausgleich, erst für eine unendlich lange Polyenkette zu erwarten sein. In der Konjugationskette eines Polyens sind daher die C...C - Bindungen nicht wie bei den symmetrischen Cyaninen gleich lang, sondern es wechseln entsprechend ihrem größeren oder kleineren Doppelbindungscharakter kürzere und längere Bindungen miteinander ab⁹⁾.

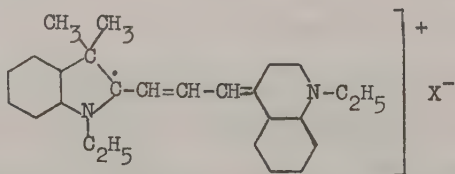
Während, wie bereits gesagt, die Diphenylpolyene einerseits und die symmetrischen Cyanine andererseits als die extremen Möglichkeiten angesehen werden können, liegt dazwischen das große Gebiet der unsymmetrischen Cyanine. Zu diesen sind, neben den unsymmetrischen Cyaninen, im engeren Sinne, bei welchen verschieden basische Hetero-

8) Siehe 6).

9) Siehe 6).

cyclen an den Enden der Methinkette stehen, auch die sog. Hemicyanine zu zählen.

Bei den unsymmetrischen Cyaninen spielt die relative Basizität der beiden Endgruppen eine wichtige Rolle, weil die Stabilisierung der mesomeren Cyanin - Strukturen und damit das Ausmaß des Bindungsausgleichs vom Basizitätsverhältnis der Endgruppen abhängt. Falls die Basizität der Endgruppen angenähert gleich ist, erhält man die Absorptionswellenlänge eines " Bastards " als arithmetisches Mittel aus den Absorptionswellenlängen der zugehörigen symmetrischen Cyanine¹⁰⁾. Sind jedoch die beiden Endgruppen in ihrer Basizität stärker verschieden, so findet man Abweichungen von dieser sogenannten " Mittelwertsregel "; die Absorption ist um einen gewissen Betrag $\Delta\lambda$ vom arithmetischen Mittel nach kürzeren Wellenlängen verschoben. So beträgt z. B. $\Delta\lambda$ bei dem folgenden unsymmetrischen Trimethincyanin, das den Dimethyldoleninring und den Chinolinring als Endgruppen enthält -22 m μ :¹¹⁾



- 10) N. J. Fisher und F. M. Hamer, Proc. Roy. Soc. (London) A 154, 703 (1936); L. G. S. Brooker, Rev. mod. Phys. 14, 275 (1942); L. G. S. Brooker und W. T. Simpson, Annu. Rev. phys. Chem. 2, 21 (1951); J. R. Platt, J. chem. Physics 25, 80 (1956).
11) Frontiers in Chemistry, Vol. III, Interscience Publishers, Inc. New York 1945, Kapitel IV (S. 63-135).

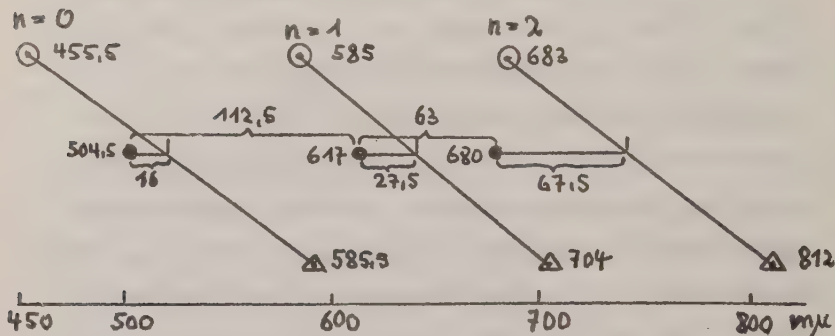
Allgemein ist $\Delta\lambda$ umso größer, je größer die Basizitätsdifferenz der Endgruppen ist, so daß man auf diesem Wege zu einer relativen Basizitätsskala der stickstoffhaltigen Heterocyclen gelangen kann¹²⁾.

Die Verschiebung nach kürzeren Wellen bei den unsymmetrischen Cyaninen entspricht den theoretischen Erwartungen, denn der Anwendung des Elektronengasmodells liegt die Annahme des völligen Bindungsausgleiches zwischen Doppel- und Einfachbindungen zugrunde, der nur bei den Cyaninen mit gleichen Endgruppen streng erfüllt sein kann. Unsymmetrische Cyanine kommen diesem Idealfall dann sehr nahe, wenn die Basizität der an den Kettenenden befindlichen Heterocyclen angenähert gleich ist, weil dann die mesomeren Grenzstrukturen, wie bei den symmetrischen Cyaninen, energetisch gleichwertig sind.

Wie wir bei den Polyenen gesehen haben, nimmt der Betrag der Verschiebung der Absorption nach längeren Wellenlängen pro hinzugefügter Vinylengruppe nicht konstant zu, vielmehr konvergiert er mit der Zahl der hinzugekommenen Vinylengruppen nach immer kleineren Werten. Dasselbe Verhalten können wir bei den unsymmetrischen Cyaninen feststellen, nur daß die Zunahme der Absorption nach längeren Wellenlängen, z. B. beim Übergang von $n = 0$ zu $n = 1$ größer ist, und daß dann die Konvergenz beim Hinzufügen weiterer Vinylengruppen ausgeprägter wird

12) L. G. S. Brooker, F. L. White und R. H. Sprague, J. Amer. chem. Soc. 73, 1087 (1951).

wie an folgendem Beispiel gezeigt werden soll¹³⁾:



Dabei bedeuten:



symmetrisches Cyanin I)



symmetrisches Cyanin II)



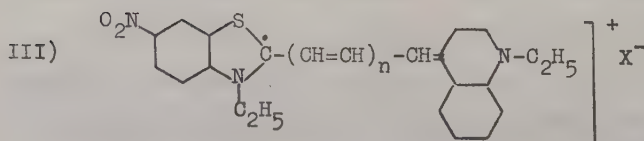
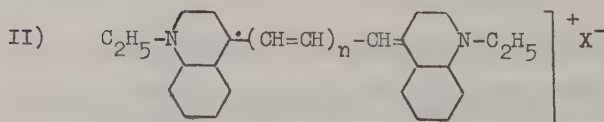
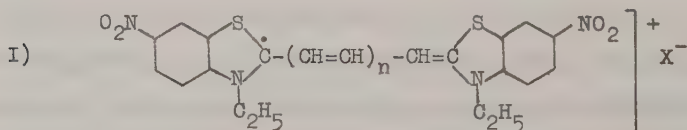
unsymmetrisches Cyanin III)



Vinylensprung



Abweichung von der Mittelwertsregel

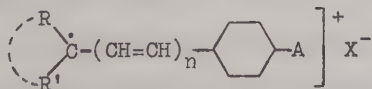


13) Siehe 11).

Wir sehen, daß beim Übergang vom Mono- über das Tri- zum Pentamethin der Reihe III) die Abweichung gegenüber den berechneten Werten aus dem arithmetischen Mittel der entsprechenden symmetrischen Cyanine I) und II) - 16 mμ, - 27,5 mμ und - 67,5 mμ beträgt. Die Abweichung von der Mittelwertsregel nimmt also bei Verlängerung der Methinkette ganz deutlich zu. Beträgt die optische Wirkung der Verlängerung der vinylogenen Reihe in diesem Falle von $n = 0$ auf $n = 1$ noch 112,5 mμ, so ist sie beim Übergang von $n = 1$ zu $n = 2$ bereits auf 63 mμ gesunken. Mit anderen Worten, der "Vinylenprung" wird in solchen unsymmetrischen Reihen immer kleiner; wir haben es hier mit ausgesprochen konvergenten Reihen zu tun.

Der Betrag der Abweichung von der Mittelwertsregel kann bis zu einem gewissen Grade, als Maß der durch die Verlängerung der Methinkette bewirkten zunehmenden Unsymmetrie in solchen Cyaninen aufgefaßt werden und damit auch als ein relatives Maß der abnehmenden mesomeren Entartung solcher Systeme.

Weiter oben wurde bereits ausgeführt, daß auch die sogenannten Hemicyanine zu den unsymmetrischen Cyaninen zu rechnen sind. Hemicyanine sind unsymmetrische Cyanine folgender Allgemeinformel:



A = -H, -OH, -OCH₃, -N(CH₃)₂ u.s.w.

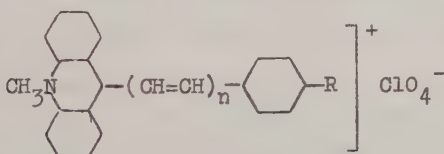
R und R' bedeuten die in der Methinchemie üblichen Gruppierungen, die auch - was meistens der Fall ist - durch Ringschluß verknüpft sein können.

Der Unterschied zu den "klassischen" unsymmetrischen Cyaninen besteht nun darin, daß das eine Ende der Methinkette nicht mit einem, wie auch immer gearteten, basischen Hetrocyclus besetzt ist, sondern eine Gruppierung trägt, in der das Auxochrom über einen aromatischen Kern mit der Methinkette verknüpft ist. Wir können also noch allgemeiner als oben, die Hemicyanine als Farbsalze definieren, in denen, genau wie bei den symmetrischen oder unsymmetrischen Cyaninen an beiden Enden einer Methinkette basizitätsverstärkende Gruppen, also Auxochrome sich befinden, aber anders als dort, eine dieser auxochromen Gruppen sich an einem aromatischen Ring befindet. Diese Zwischenschaltung eines aromatischen Systems zwischen Auxochrom und Methinkette bringt eine starke elektronische Asymmetrie mit sich. Bekanntlich wird ein Substituenteneinfluß durch den Benzolring hindurch nur teilweise weitergeleitet, weil zur Überführung des aromatischen Zustandes in das chinonähnliche Bindungssystem zusätzliche Energie erforderlich ist. Eine Dimethylaminophenylgruppe z. B. wirkt also wesentlich weniger basizitätsverstärkend als eine Dimethylaminogruppe unmittelbar an der Methinkette. Somit ist eine starke Konver-

genz der Vinylensprünge bei den Hemicyaninen zu erwarten.

Tatsächlich beobachtet man ausgeprägter noch als bei den " klassischen " unsymmetrischen Cyaninen, bei den Hemicyaninen das Auftreten einer starken Konvergenz bei Verlängerung der vinylogenen Kette und gleichlaufend eine sehr starke Abweichung von der Mittelwertsregel.

An Hand folgender ganz willkürlicher Zusammenstellung soll dies kurz erläutert werden:

			14)
R = H-	R = CH ₃ O-	R = (CH ₃) ₂ N-	
n = 0 406 mμ	_____	564 mμ	
n = 1 444 mμ	478 mμ	645 mμ	
n = 2 478 mμ	520 mμ	660 mμ	

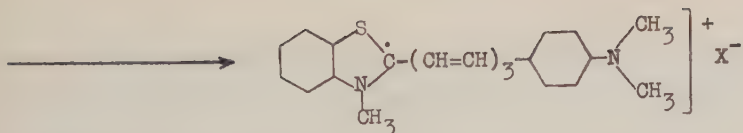
Die Konvergenz ist bei den unsubstituierten Farbsalzen, wo also R = -H, sehr gering; bei den Salzen mit dem starken Auxochrom R = -N(CH₃)₂ aber sehr ausgeprägt. Wir stellen auch fest, daß der Grad der Konvergenz abhängig ist vom Auxochrom am Phenylkern, d.h. der Abfall des bathochromen Effektes ist bei Verlängerung der Methingruppe umso größer, je stärker die Auxochromwirkung des Substituenten ist.

Umgekehrt ist aus obiger Tabelle auch zu entnehmen, daß die Wirkung eines Auxochromes von der Länge der Methinkette abhängt. Die Verschiebung des Absorptionsmaxi-

mums nach längeren Wellen, die man erhält, wenn man von den Grundkörpern mit $R = -H$ zu den Farbsalzen mit $R = -OCH_3$ übergeht, beträgt für $n = 1 : 34m\mu$, für $n = 2 : 42m\mu$.
Gehen wir über von $R = H$ nach $R = -N(CH_3)_2$, so verschiebt sich die Absorption nach längeren Wellen für $n = 0$ um $158m\mu$, für $n = 1$ um $201m\mu$ und für $n = 2$ noch um $182m\mu$.
Es sei hier auch noch betont, daß sich die Wirkung der Kettenverlängerung und des Auxochroms gegenseitig beeinflussen und sich nicht einfach addieren lassen.

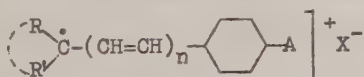
Bezüglich des mesomeren Zustandes bzw. des Ausgleichs der Elektronendichte durch die Methinkette eines Hemicyanins hindurch, gilt das für die symmetrischen und unsymmetrischen Cyanine festgestellte analog, natürlich der besonderen Struktur der Hemicyanine wegen, in einem davon verschiedenen Maße.

3.) Die Problemstellung der vorliegenden Arbeit

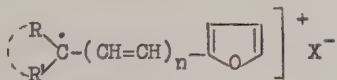


Daneben sollten aber auch die bis jetzt noch nicht synthetisierten, oder in der Literatur nur unvollständig beschriebenen, Farbsalze mit $n = 0, 1$ und 2 dargestellt werden, umso über einige vollständige Reihen von vergleichbaren Hemicyaninen zu verfügen, die bezüglich des Vinylensprungs und der Abweichung von der Mittelwertsregel eingehend untersucht und interpretiert werden sollen.

Weiter sollten diese Hemicyanine verglichen werden mit solchen, die andere Auxochrome als $-N(CH_3)_2$ am Phenylkern tragen, also mit folgenden vorwiegend am hiesigen Institut dargestellten Reihen¹⁵⁾:



und solchen, die als Endgruppe die Furylgruppierung tragen¹⁶⁾:



Damit sollte die Wirkung verschieden starker Auxo-

- 15) R. Wizinger und P. Kölliker, *Helv. chim. Acta*, 38, 372 (1954); W. Dilthey und J. Fischer, *B* 57, 1654 (1924); R. Wizinger und K. Wagner, *Helv. chim. Acta* 34, 2290 (1951); R. Wizinger, S. Losinger und P. Ullrich, *Helv. chim. Acta* 39, 5 (1956); R. Hoz, *Diss. Basel* (1956); R. Wizinger und H. Sontag, *Helv. chim. Acta* 38, 363 (1954);
 16) P. Hegersweiler, *Diss. Basel* (1949).

chrome auf solche Systeme, sowohl in Bezug auf deren Auxochromempfindlichkeit im allgemeinen, als auch die Wirkung dieser Auxochrome auf den Vinylensprung studiert werden.

Schließlich sollten auch die Absorptionsspektren der Reihe der Dimethylaminophenylhemicyanine quantitativ ausgemessen werden, um auf Grund ihrer Intensitätsverhältnisse, Aussagen über deren mutmaßliche sterische Struktur machen zu können. Es hat sich nämlich gezeigt, daß bei gewissen langkettigen Cyaninen Anzeichen dafür vorliegen, daß mit zunehmender Verlängerung der Methinkette cis - trans - Isomerie auftritt¹⁷⁾. Dies äußert sich vor allem darin, daß sich die Intensität der langwelligen Maxima solcher Farbstoffe mit zunehmender Verlängerung der Polymethinkette immer mehr erniedrigt und die Absorptionskurven eine langgestreckte, relativ flache Gestalt annehmen, was der Überlagerung der Spektren einer Anzahl cis - trans - isomerer Strukturen entsprechen würde. Bekanntlich absorbieren symmetrische Cyanine mit cis - Konfigurationen bei etwas längeren Wellen und gleichzeitig erniedrigter Intensität, als die vergleichbaren trans - Verbindungen¹⁸⁾. Bei unsymmetrischen Cyaninen bewirken sowohl sterische Hinderungen, als auch cis - trans - Isomerie Verschiebung der Absorptionsmaxima nach kürzeren Wellen und einen z. T. erheblichen Abfall der Absorptionsintensitäten.

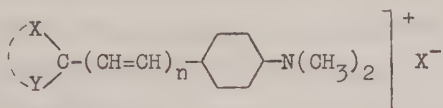
17) L. G. S. Brooker, Communication Nr. 2158 from the Kodack Research Lab., Rochester, N. Y., U.S.A.

18) Siehe z. B. G. Scheibe, *Chimia* 15, 10 (1961).

I.) B) Überblick über die dargestellten Substanzen.

1.) Prinzipielles

Die in der vorliegenden Arbeit synthetisierten Farbsalze haben die allgemeine Formel :

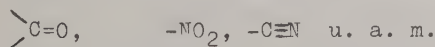


wobei $n = 0, 1, 2$ und 3 . Sie sind, mit Ausnahme von $n = 0$, erhältlich durch Kondensation von heterocyclischen, eine reaktive Methylgruppe tragenden Salzen mit den entsprechenden Aldehyden, also mit Dimethylaminobenzaldehyd, Dimethylaminozimtaldehyd und Dimethylaminophenylpentadienal.

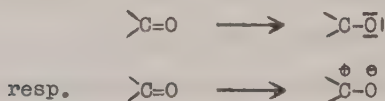
Bevor wir zur genaueren Beschreibung der speziellen Darstellungsmethoden und Eigenschaften der einzelnen Farbstoffe übergehen, sei an dieser Stelle zuerst auf den Mechanismus solcher Kondensationsreaktionen im Allgemeinen, etwas näher eingegangen.

Voraussetzung dafür, daß Kondensation, z. B. mit den oben angeführten Aldehyden eintritt, ist das Vorhandensein von sog. aktiven Methyl - bzw. Methylengruppen, in den zur Kondensation mit diesen Aldehyden eingesetzten Verbindungen.

Aktiv, d. h. erhöht reaktionsfähig ist eine Methyl - oder Methylengruppe dann, wenn sie in Verbindung steht mit ungesättigten Gruppen, wie



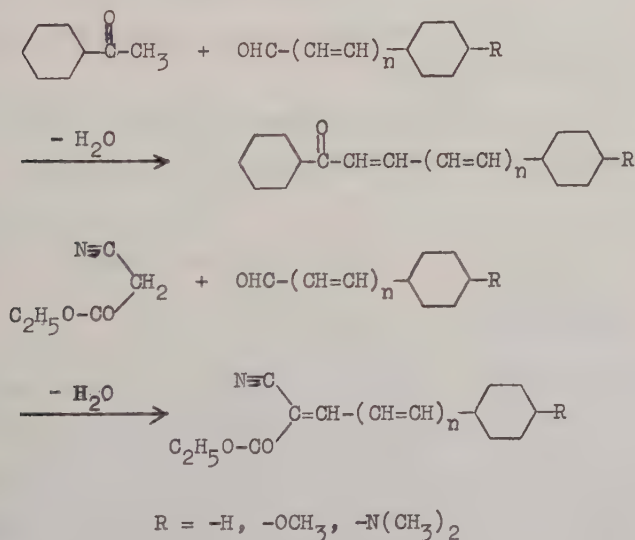
Es sind dies dieselben Gruppen, die nach der klassischen Farbstofftheorie von N. O. Witt als Chromophore bezeichnet werden. Alle diese Systeme weisen Doppel - oder Dreifachbindungen auf. Die Doppelbindung in einer solchen chromophoren Gruppe ist nun bestrebt, sich unter Ionoidwerden aufzurichten, indem das elektronegativere Atom die Doppelbindungselektronen zu sich heranzieht, so daß am anderen Atom dann im Extremfalle ein Elektronensextett übrig bleibt. Die völlige Realisierung dieses Bestrebens führt zur Ausbildung eines Dipols in folgendem Sinne:



Unter normalen Bedingungen allerdings tritt keine so ausgesprochene Polarisierung auf, wie sie in obigen Formeln skizziert worden ist; diese beschreiben vielmehr nur die Extremzustände der möglichen Elektronenverteilung. In der realen Molekel werden die Doppelbindungselektronen, nicht ausschließlich, wohl aber stärker von dem einen Atom beansprucht. Die Tendenz des anderen Atoms, seinen so entstandenen, mehr oder weniger großen Elektronenmangel auszugleichen, ruft dann die für die Gruppe charakteristische acidifizierende Wirkung hervor, die sich in erhöhter Reaktionsfähigkeit der benachbarten Methyl - bzw. Methylengruppen ausdrückt, da deren Protonen nun lockerer gebunden sind¹⁹⁾.

19) Siehe 3).

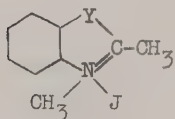
Diese erhöhte Protonenbeweglichkeit äußert sich in einer Reihe von Reaktionsmöglichkeiten, unter denen die Kondensation mit Aldehyden, salpetriger Säure, Alkylnitriten, Nitrosokörpern u. a. m. die bekanntesten sind. So gelangt man z. B. durch Kondensation von Acetophenon oder Cyanessigester, deren Methyl - bzw. Methylengruppen durch den Einfluß der benachbarten Chromophore $>C=O$ und $-C\equiv N$ acifiziert worden sind, mit aromatischen Aldehyden zu folgenden Merocyaninen:



Bis jetzt haben wir nur Systeme aufgezeigt, in denen Methyl - bzw. Methylengruppen in Verbindung stehen mit den alten Wittschen Chromophoren. Wie W. Dilthey und R. Wizin-
ger zeigten, muß aber auch das koordinativ einfach ungesättigte Carbenium - C - Atom als Chromophor betrachtet

werden²⁰⁾. Es übertrifft die Wittschen Chromophore an optischer, wie auch an chemischer, also acifizierender Wirkung bedeutend. Zu den Verbindungen mit einem Carbenium -C zählen nun auch u. a. die erwähnten heterocyclischen, eine aktive Methylgruppe in der α - oder γ -Stellung tragenden Salze, die in der Patentliteratur oft fälschlicherweise auch als quaternäre Cycloammoniumsalze bezeichnet werden. Wir bezeichnen diese Körper, nach der von R. Wizinger eingeführten Benennung, als "Methylcarbeniumsalze", was, wie wir gleich sehen werden, chemisch viel vernünftiger ist, da durch diesen Begriff ihr Reaktionsvermögen treffend charakterisiert wird.

Die Bezeichnung Cycloammoniumsalze rührt von der alten Auffassung dieser Verbindungen als Ammoniumsalzen her,

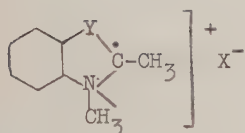


$Y = O, S, Se, -CH=CH-,$

$>C(CH_3)_2$

welche aber nach den heutigen Erkenntnissen nicht mehr aufrecht erhalten werden kann. Abgesehen davon, daß diese Formulierung elektronentheoretisch grundsätzlich falsch ist, bringt auch das Formelbild in keiner Weise die Reaktionsfähigkeit der Methylgruppe zum Ausdruck.

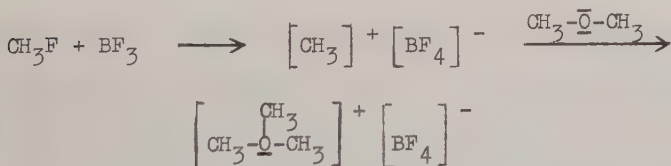
20) W. Diltthey und R. Wizinger, J. pr. (2) 118, 321 (1928); J. pr. (2) 157, 129 (1941) u. 3).



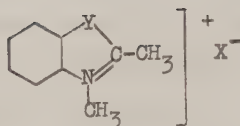
In der nebenstehenden Carbeniumformel erscheint, zunächst nur rein formal, das durch einen Punkt hervorgehobene

C - Atom mit einem Elektronensextett. Es ergibt sich also nach dieser Schreibweise, daß das Carbenium - C einem Stickstoffatom mit unbesetztem Elektronenpaar benachbart ist. Ein Kohlenstoffatom mit Elektronensextett hat bekanntlich einen derartigen Elektronenhunger, daß es sich entweder sofort an eine Gruppe mit unbesetztem Elektronenpaar anlagert, oder aber die Elektronen eines benachbarten Atoms mit unbesetztem Elektronenpaar an sich zieht.

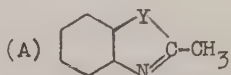
Der erste Fall tritt z. B. ein, bei der Bildung von tertiären Oxoniumsalzen nach Meerwein aus den leicht ionisierenden Alkylfluoriden und Äther:



Bei den hier zur Diskussion stehenden Methylcarbeniumsalzen kann das Carbenium - C seinen Elektronenhunger auf zweierlei Weise absättigen. Einmal, indem es die unbesetzten Elektronen des benachbarten Stickstoffatoms an sich zieht. Es bildet sich dabei eine Imonium - nicht Ammonium - doppelbindung aus:

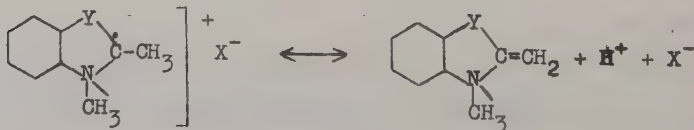


Eine Verbindung, die exakt dieser Struktur entspräche, müßte nun aber weitgehend chemisch inaktiv sein, denn sowohl der Stickstoff, als auch der Kohlenstoff besäßen ein Elektronenoktett. Auf keinen Fall wäre größere Reaktivität zu erwarten, als etwa bei folgenden Körpern:



Hier ist die Methylgruppe zwar etwas kondensationsfähig, doch nur unter recht energischen Bedingungen. In den Imoniumsalzen hingegen ist die Methylgruppe wesentlich mehr zur Kondensation befähigt, als in Verbindungen des Typus (A).

Zum zweiten kann nun aber das Carbenium - C in einem Methylcarbeniumsalz seinen Elektronenmangel auch beheben, indem es aus der α - oder γ - ständigen Methylgruppe ein Elektronenpaar heranzieht. Dies hätte zur Folge, daß nun ein Proton aus der Methylgruppe abgespalten wird:

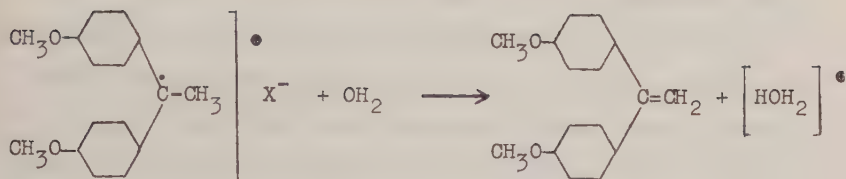


Man beobachtet in Wirklichkeit, wie wir noch genauer sehen werden, daß der Zerfall in Äthylen + Säure bei Methylcarbeniumsalzen nur zu einem gewissen Prozentsatz und unter bestimmten konstitutionellen Voraussetzungen, sowie unter bestimmten PH - Bedingungen des Lösungsmediums, stattfindet. Die Methylgruppe in solchen Körpern ist aber immer wesentlich stärker reaktiv, als in den nicht salzartigen Heterocyclen (A).

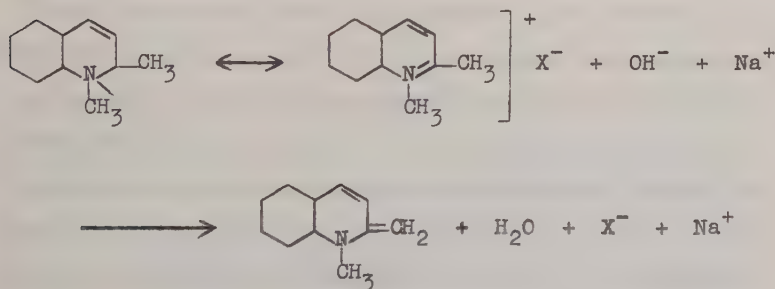
Nach dem Gesagten, kann also ein Zwischenzustand zwischen Imonium - und Carbeniumform im Sinne folgender Elektronenformeln postuliert werden:



Beide Formeln sind Grenzsymbole, die als solche fiktiv sind und nur gemeinsam den tatsächlichen Zustand der realen Molekel eingrenzend, diese beschreiben können. Die Carbeniumformel entspricht einem Zustand sehr starker Anregung. Im unangeregten Grundzustand wird der Elektronenmangel am Carbenium - C in einem beträchtlichen Grade ausgeglichen durch die unbesetzten Elektronen der cyclischen Aminogruppe, aber nicht in dem Maße, wie es dem Zustandekommen einer Doppelbindung entspräche. Wir haben es mit Mesomerie zwischen Imoniumzustand mit Stickstoff - Kohlenstoff - Doppelbindung und Carbeniumzustand ohne eine solche Doppelbindung zu tun. Gerade die, wenn auch schwache



Sind die Reste aber starke Elektronenspender, so sättigen sie den Elektronenmangel am Carbenium - C weitgehend ab; dieses ist dann nur noch ein schwacher Elektronensauger. In einem solchen Falle ist das Methylcarbeniumsalz in Wasser praktisch unzersetzt löslich. Um ein Proton abzuspalten, muß ein starker Protonenacceptor zugesetzt werden. Dies ist z. B. der Fall bei den oben genannten Imoniumsalzen von Stickstoffheterocyclen mit einer Methylgruppe in α - oder γ - Stellung:



Das erwähnte Gleichgewicht von Methylcarbeniumsalzen mit basischem Äthylen + Säure läßt sich auf zwei Arten, die übrigens sinngemäß identisch sind, interpretieren. Man kann sagen, die CH_2 - Gruppe des basischen Äthylens ist

ein Protonenacceptor, ähnlich wie die NH_2 - Gruppe eines Amins. Also müssen diese Äthylene im Prinzip die gleichen Reaktionen zeigen, wie primäre Amine der gleichen Basizität. Andererseits kann man sagen, die CH_3 - Gruppe des Methylcarbeniumsalzes hat deshalb die Neigung, ein Proton abzugeben, weil sie unter dem Einfluß einer acifizierenden Gruppe, nämlich eines mehr oder weniger dem Carbeniumzustand angenäherten C- Atoms steht. Die CH_3 - Gruppe der Methylcarbeniumsalze ist also zu vergleichen mit der CH_3 - Gruppe des Nitromethans, des Acetphenons oder des Cyanessigesters und ähnlicher Verbindungen mit reaktiver Methyl - oder Methylengruppe. Die Methylcarbeniumsalze müssen also die für solche Verbindungen charakteristischen Reaktionen, speziell Kondensationsreaktion, zeigen²¹⁾.

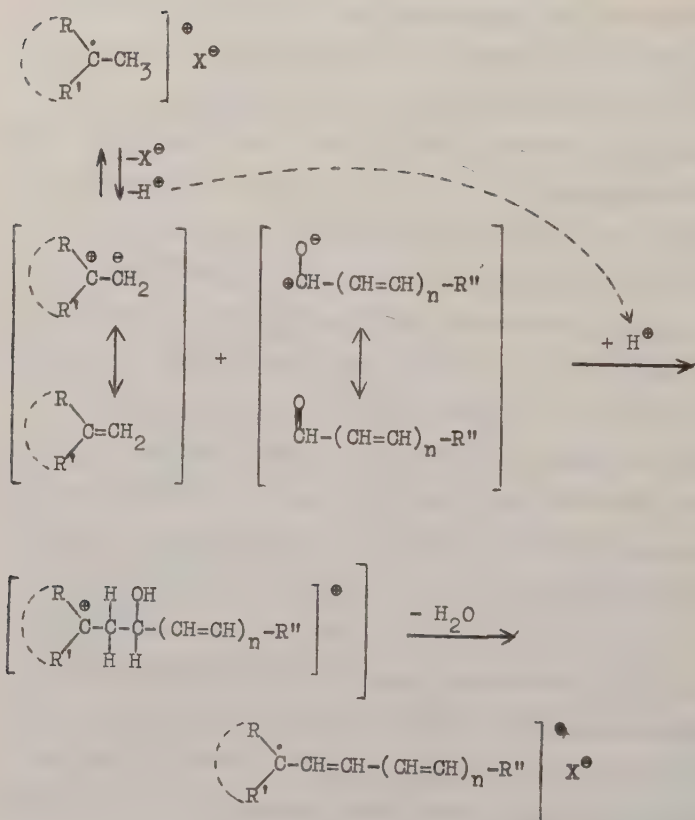
Zusammenfassend kann gesagt werden, daß grundsätzlich jede Verbindung, die sich als Methylcarbeniumsalz formulieren läßt, erhöhte Reaktions - und insbesondere Kondensationsfähigkeit aufweist. Dies gilt selbstverständlich nicht nur für unsere cyclisch gebauten Salze, sondern auch für nichtcyclische Methylcarbeniumsalze, wie z. B. die Säureadditionsprodukte an basische Diaryläthylene. Wesentlich dabei ist nur, daß ein gewisser Elektronenmangel, der konstitutionsbedingt, graduell allerdings

21) R. Wizinger: Über den Mechanismus der Additions - u. Substitutionsreaktionen, *Chimia* 7, 273 (1953), dort weitere Literaturangaben.

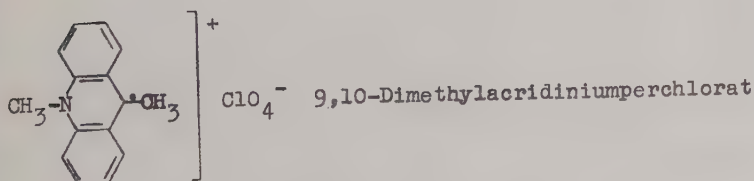
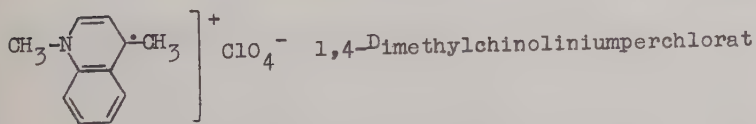
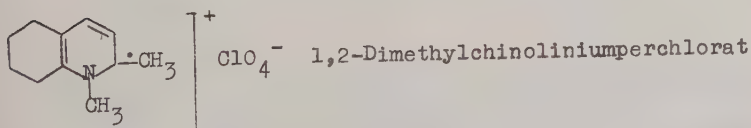
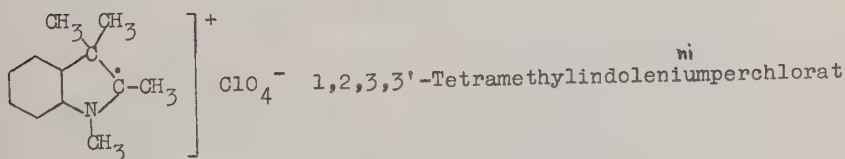
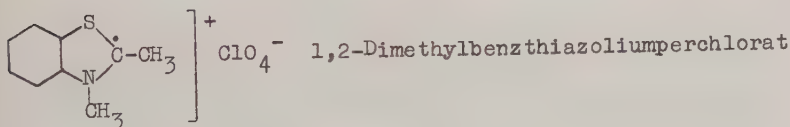
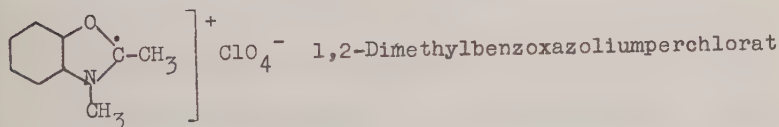
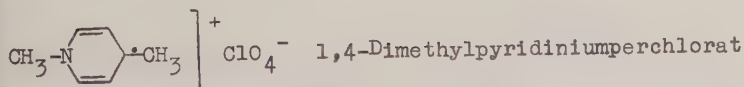
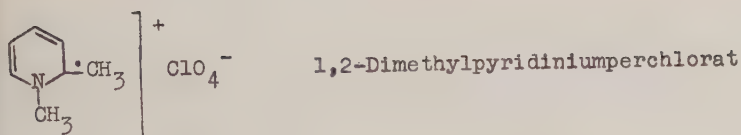
von Verbindung zu Verbindung sehr verschieden sein kann, am α - oder γ - C- Atom die Abspaltung eines Protons an der daran haftenden Methylgruppe erleichtert.

Die durch konstitutionelle Einflüsse ^{sich} ergebende, mehr oder weniger große Stabilität der Methylcarbeniumsalze, bestimmt deren Fähigkeit, mehr oder weniger leicht Kondensationsreaktionen einzugehen. Methylcarbeniumsalze die sich von stark basischen Äthylenen ableiten, also von Äthylenen, die z. B. die Aminogruppe oder sonstige stark wirk-same Elektronendonatoren enthalten, sind sehr stabil; um sie zur Kondensation zu bringen, bedarf es des Zusatzes säurebindender Mittel, um das Proton der Methylgruppe beweglich zu machen, d. h. die oben skizzierte Einstellung des Gleichgewichtes Äthylen - Säure zu ermöglichen. Es sind ja die freien Äthylene welche die Additionsreaktionen eingehen, die zu den Kondensationsprodukten führen. Alle Übergänge sind möglich, so daß bei Kondensationsreaktionen von Fall zu Fall geprüft werden muß, welche Kondensationsmittel, welcher PH- Bereich und welche Temperatur erforderlich sind, um zum gewünschten Produkt zu gelangen.

Der weitere Mechanismus ist der einer Aldolkondensation mit nachfolgender Wasserabspaltung, so daß sich folgende allgemeine Formulierung unserer Kondensationsreaktionen skizzieren läßt:

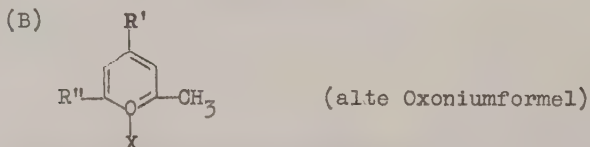


Folgende ringgeschlossenen, sich von Stickstoffheterocyclen ableitenden Methylcarbenium - bzw. Imoniumsalze haben wir mit den oben erwähnten Dimethylaminophenyl - ω - aldehyden kondensiert:

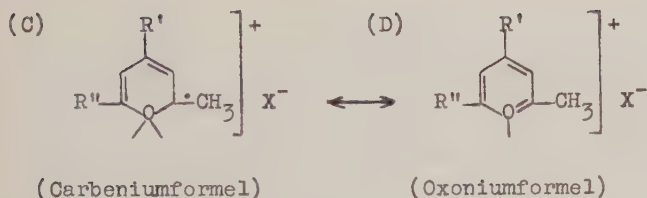


Zu der großen Klasse der Methylcarbeniumsalze gehören ebenfalls die α - und γ -Methylpyryliumsalze und die durch Anellierung von Benzolringen an Pyryliumsalze sich ableitenden verwandten Sauerstoffheterocyclen.

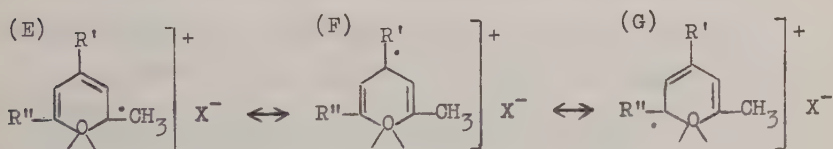
Wie die "Methylcycloammiumsalze" nicht als Ammoniumsalze mit 5-wertigem Stickstoff formuliert werden dürfen, ist auch bei den Pyryliumsalzen die Auffassung als Oxoniumsalze mit 4-wertigem Sauerstoff im Sinne der Formel (B) abzulehnen:



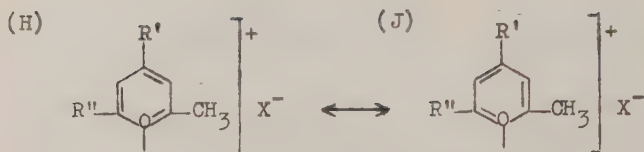
Wir müssen vielmehr die Pyryliumsalze ebenfalls in die Klasse der Methylcarbeniumsalze einbeziehen, bei welchen sich im unangeregten Grundzustand die Verteilung der Elektronendichte in einer Zwischenstufe zwischen derjenigen eines eigentlichen Methylcarbeniumsalzes im Sinne der Formel (C) und der eines Oxoniumsalzes im Sinne der Formel (D) befindet, wo ein unbesetztes Elektronenpaar des Sauerstoffs die Elektronenlücke am α -C-Atom aufgefüllt hat.



Die beiden Formeln (C) und (D) genügen aber noch nicht zur eindeutigen Beschreibung des Oxonium - bzw. Carbeniumzustandes. Lassen wir auf ein Pyryliumsalz Hydroxylionen oder andere Portikel mit unbesetzten Elektronenpaaren einwirken, so stellen wir fest, daß diese sich nicht nur an den beiden α - Stellungen, sondern auch an der γ - Stellung anlagern können. Das bedeutet, daß wir es nicht nur mit einem, sondern mit drei Carbeniumextremzuständen zu tun haben:



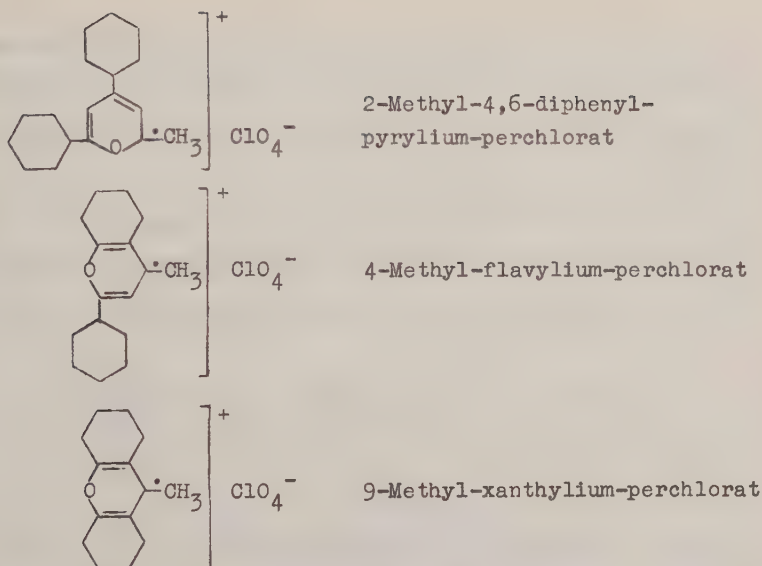
Desgleichen müssen wir zur genauen Beschreibung des Oxoniumzustandes zwei Grenzformeln schreiben:



Im realen Molekül findet ein Ausgleich der Elektronendichte zwischen diesen fünf Grenzstrukturen statt, der sich im angeregten Zustand zugunsten der Carbeniumzustände verschiebt. Nach der MO - Theorie läßt sich das so ausdrücken, daß die beiden α - Stellungen und die γ - Stellung die geringsten Elektronendichten aufweisen, was auch von diesem Standpunkt aus die Möglichkeit eines nucleophilen Angriffs auf diese Stellen erklärt.

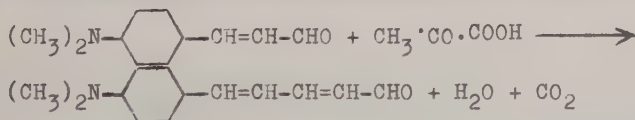
Im Weiteren gelten, allerdings graduell verschieden, die gleichen Kondensationsverhältnisse wie bei den Imoniumsalzen. Wesentlich ist also auch hier eine mehr oder weniger große Annäherung an den Carbeniumzustand und die, wie weiter vorne ausgeführt, dadurch bedingte Möglichkeit der Abspaltung eines Protons der Methylgruppe.

Folgende Pyrylium - bzw. verwandte Methylcarbeniumsalze wurden als Kondensationskomponenten eingesetzt:



2.) Darstellung des p- Dimethylaminophenylpentadienals

Voraussetzung zur Darstellung unserer Hemicyanine war die Synthese des p-Dimethylaminophenylpentadienals. Zwar hatte W. König die Bildung dieses Aldehyds im Jahre 1928 beobachtet²²⁾ bei der Kondensation von p-Dimethylaminozimtaldehyd mit Brenztraubensäure in konz. H_2SO_4 ,

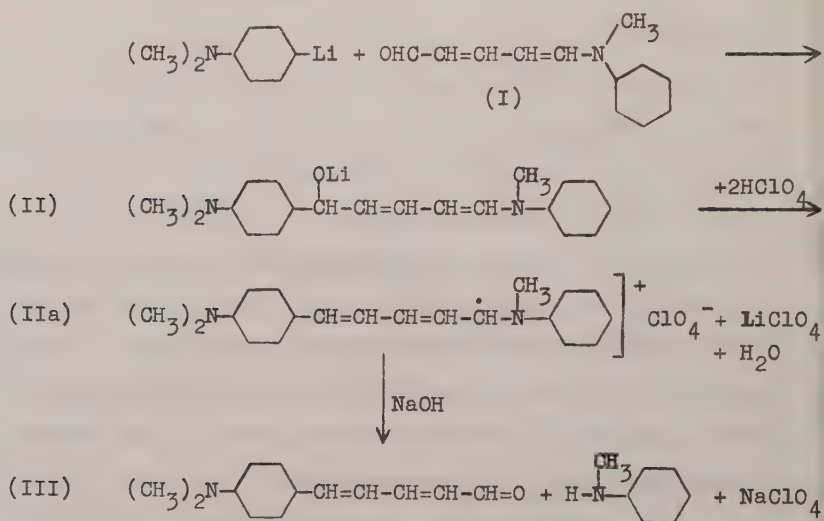


doch war die Ausbeute so gering, daß sie nicht einmal zu einer Mikroanalyse hinreichte. In der Folge versuchte er das Verfahren zu reproduzieren, aber ohne Erfolg.

22) W. König und G. Roesch, Ber. 61, 2074 (1928).

Später versuchte P. Schölly in einer umfangreichen Versuchsreihe mit zahlreichen Varianten diesen Aldehyd präparativ zugänglich zu machen²³⁾, aber leider auch ohne Erfolg.

Nun wurde gefunden, daß das p-Dimethylaminopentadienal im Labormaßstab mit recht befriedigender Ausbeute nach folgendem Reaktionsschema zugänglich ist:

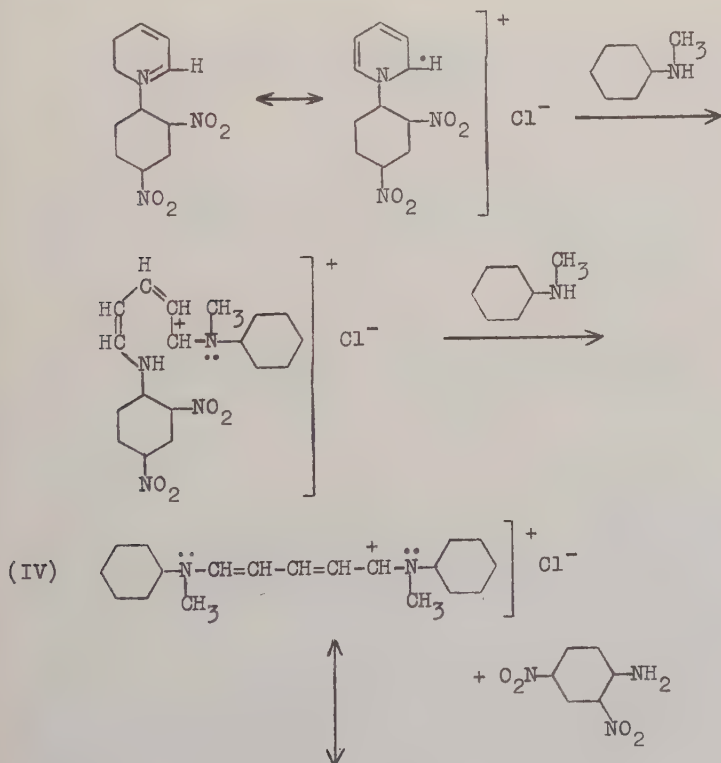


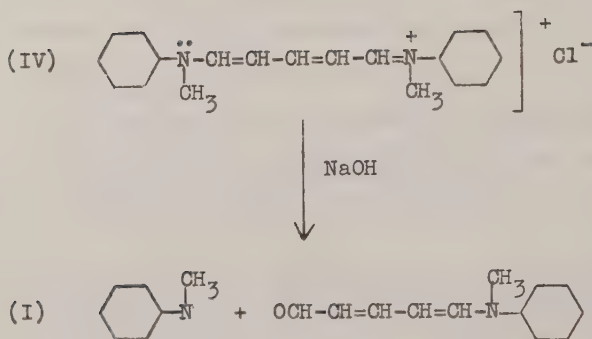
Um die Synthese auf diesem Wege durchführen zu können, war es nötig, zuerst den sog. "Zincke - Aldehyd"²⁴⁾,

23) P. Schölly, Diss. Basel (1950).

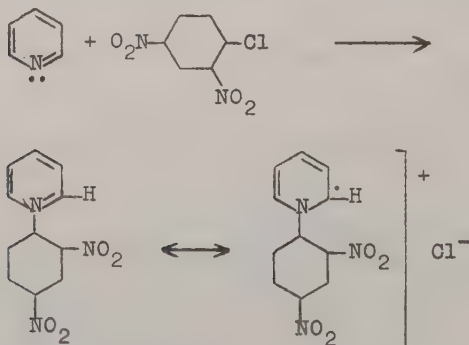
24) Th. Zincke und A. Würker, Ann. 338, 107 (1905); K. Hafner, Ann. 606, 85 (1957).

das 1- N-Methylanilino -pentadien-(1,3)-al-(5)^(I), dar-
zustellen. Er ist relativ leicht zugänglich durch Umsatz
von 2,4-Dinitrophenylpyridiniumchlorid mit 2 Mol N-Methyl-
anilin in Methanol bei Wasserbadtemperatur und Verseifen
des dabei entstehenden 1-N-Methylanilino -pentadien-(1,3)-
al-(5)- anil-methochlorids^(IV), auch " Rosolscharlach "
genannt, mit NaOH zum Aldehyd:





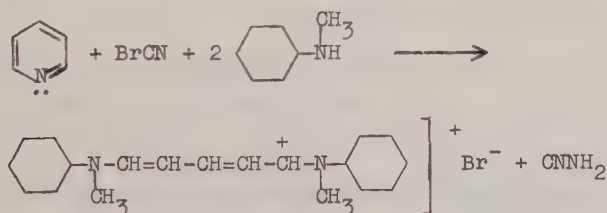
Das 2-4-Dinitrophenylpyridiniumchlorid ist bekanntlich gut zugänglich aus Pyridin und 2,4-Dinitrochlorbenzol durch Erhitzen in Äthanol²⁵⁾



Ein weiterer Weg zum "Rosolscharlach", der zu dem noch den Vorteil hat, daß das Pyridiniumsalz nicht iso-

25) Th. Zincke, Ann. 333, 296 (1904).

liert und umkristallisiert zu werden braucht und ein sehr reines Produkt in guter Ausbeute liefert, führt über die Bromcyanverbindung des Pyridins²⁶⁾. Man gibt zu einer ätherischen Lösung von 2 Mol Monomethylanilin und 1 Mol Pyridin, eine ätherische Lösung von 1 Mol Bromcyan. Der Farbstoff fällt fast sofort aus und läßt sich aus sehr verdünntem Alkohol gut umkristallisieren.



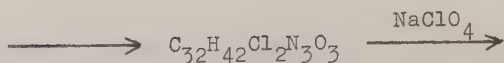
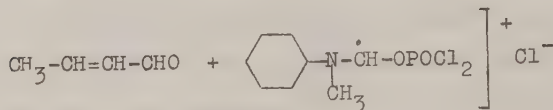
Der Mechanismus ist derselbe wie der bei der Umsetzung von 2,4-Dinitrophenylpyridiniumsalz mit Monomethylanilin beschriebene, nur daß hier Cyanamid anstatt Dinitroanilin abgespalten wird.

Erst kürzlich beschrieb K. Hafner^{26a)} ein drittes Verfahren um zum "Rosolscharlach" und von diesem wieder durch alkalische Hydrolyse zum Zinckealdehyd zu gelangen. Er erhielt durch Einwirkung des "Vilsmeierkomplexes" aus N-Methylformanilid und POCl_3 auf Crotonaldehyd eine rote, salzartige Verbindung unbekannter Konstitution. Mit

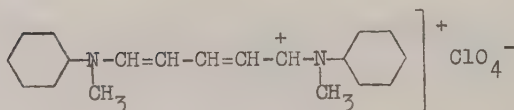
26) W. König, J. pr. (2) 69, 105 (1904).

26a) K. Hafner, Ann. 671, 35 (1964).

NaClO_4 in Methanol liefert diese in guter Ausbeute das Perchlorat des " Rosolscharlachs ".



Konstitution unbekannt



Beim Nacharbeiten dieses Verfahrens stellten wir allerdings fest, daß die Ausbeute nicht sehr gut ist, und daß es gegenüber den beiden vorgehend beschriebenen Methoden keinerlei präparative Vorteile bietet. Es wäre allerdings zu prüfen, ob nicht auf diesem Wege das nächsthöhere Vinylenhomologe des " Zinkealdehyds " zu erhalten ist, wenn man anstatt Crotonaldehyd Sorbinaldehyd ($\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH=CH-CHO}$) einsetzt. Durch einen der Bildung des Pentadienals entsprechenden Umsatz mit p-Dimethylaminophenyllithium, könnte man dann eventuell zu einer brauchbaren Methode zur Darstellung des p-Dimethylaminoheptatrienals gelangen.

Zur Verseifung des Rosolscharlachs arbeitet man am besten in methanolischer Lösung. Man gibt tropfenweise, unter gutem Rühren, die zur Verseifung nötige Menge NaOH hinzu. Die rote Farbe verschwindet und nach starkem Verdünnen mit Wasser fällt der Aldehyd als hellbraune, amorphe Masse nach mehrtägigem Stehen aus. Man kristallisiert aus Ligroin oder Benzin um und erhält schöne, gelbe Nadeln vom Smp. 70°C . Die Ausbeute beträgt rund 45 % d.Th.

Um nun zu dem p-Dimethylaminophenylpentadienal zu gelangen, läßt man auf eine Suspension von " Zinckealdehyd " in Äther Dimethylaminophenyllithium einwirken. Das Anlagerungsprodukt(II) wird anschließend mit HClO_4 in das 1-(p-Dimethylaminophenyl-5-(N-Methylanilido)-pentamethinperchlorat(IIa) umgewandelt. Dieses läßt sich in alkoholischer Lösung mit NaOH leicht zum freien Aldehyd(III) verseifen.

Die Lithiumverbindung wird hergestellt nach dem von H. Gillmann ausgearbeiteten Verfahren²⁷⁾ aus Lithiumschnitzeln - oder wie wir fanden, besser aus Lithiumsuspension in Vaseline - und p-Bromdimethylanilin in abs. Äther unter Durchleiten von trockenem, sauerstofffreiem Stickstoff.

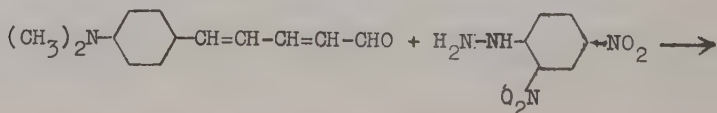
Zur Überführung des Lithiumanlagerungsproduktes(II) in das Pentamethinperchlorat(IIa), gibt man zu der ätherischen Lösung des ersteren unter Eiskühlung Wasser und soviel Eisessig, bis die zunächst entstehende Fällung gerade wieder in Lösung geht. Die Farbe der Lösung wird da-

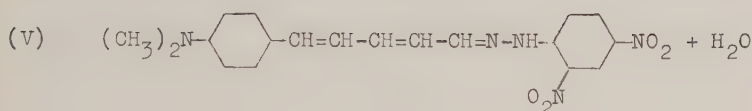
27) H. Gillmar et al. J. Amer. chem. Soc. 72, 2181 (1950).

bei prachtvoll violett, etwa im Farbton des Kristallvio-
letts. Nun gibt man 20%ige HClO_4 hinzu; nach kurzer Zeit
fällt das Methinperchlorat in Form fast schwarzer, metal-
lisch grün glänzender Kriställchen aus. Nicht umgesetzt-
ter "Zinckealdehyd" wird im Soxlett mit Äther entfernt.
Das Methinperchlorat hat ein λ_{max} von 581 m μ in Eis-
essig.

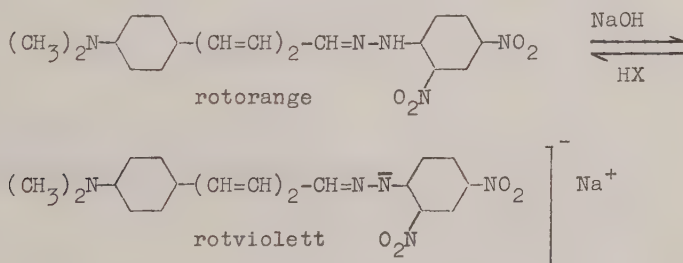
Obschon es sich gezeigt hat, daß es in vielen Fällen
nicht nötig ist, das Methinperchlorat zum freien Aldehyd
zu verseifen, es hat sich nämlich herausgestellt, daß
dieses selbst schon zur Kondensation mit gewissen reak-
tionsfähigen Methyl- und Methylengruppen fähig ist, be-
nötigten wir zu unseren Kondensationen den freien Alde-
hyd. Die Hydrolyse geschieht auf die Weise, daß das Farb-
stoffperchlorat in Alkohol gelöst mit der entsprechenden
Menge 2n NaOH versetzt, auf dem Wasserbad zum Sieden er-
hitzt und dann der Aldehyd mit Wasser ausgefällt wird.
Während der Verseifung geht die Lösungsfarbe von violett
nach gelb über. Der Aldehyd wird aus Ligroin umkristalli-
siert und bildet braunrote, rhombische Kriställchen vom
Smp. 143 - 145°C. In Eisessig bildet sich bei Zusatz von
Methylanilin der Methinfarbstoff zurück.

Zur analytischen Identifizierung des Aldehyds setz-
ten wir diesen in alkoholischer Lösung unter Zusatz von
HCl mit 2,4-Diphenylhydrazin um:





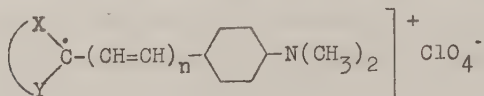
Das Hydrazon (V) bildet ein dunkelbraunes, mikrokristallines Pulver vom Smp. 219-220°C. Die Lösungsfarbe in Alkohol, Pyridin etc. ist rotorange. Auf Zusatz von NaOH schlägt die Farbe nach intensiv rotviolett um; bei Zugabe von Säure kehrt die ursprüngliche Farbe wieder zurück:



Dieser bathochrome Effekt bei Zugabe von Lauge ist durchaus plausibel, wird doch dadurch ein Proton am Stickstoff abgespalten und so das starke Azeniatauxochrom gebildet, oder anders ausgedrückt: Es wird durch den Entzug eines Protons ein unbesetztes Elektronenpaar freigelegt, das sich nun mit an der Mesomerie beteiligen kann.

3.) Die Farbstoffe

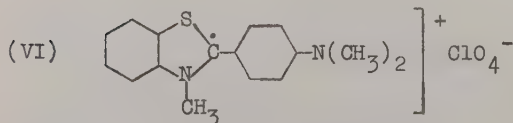
Wie bereits mehrfach erwähnt, haben wir aus fartheoretischen Gründen Hemicyanine der allgemeinen Formel



wobei $n=0,1,2$, und 3 dargestellt. Einige Farbsalze mit $n=1$ und 2 waren bereits in der Literatur erwähnt, aber teilweise mit so ungenauen Angaben, daß sie zwecks genauer spektroskopischer Ausmessung, neu synthetisiert werden mußten, wobei in einigen Fällen abgeänderte und verbesserte Verfahren angewandt wurden. Verschiedene, im Verlaufe anderer Arbeiten im hiesigen Institut hergestellte Farbstoffe, vor allem mit $n=0$, wurden in dankenswerter Weise von Prof. Dr. R. Wizinger zur Verfügung gestellt, so daß sich eine Neusynthese zur spektroskopischen Untersuchung erübrigte.

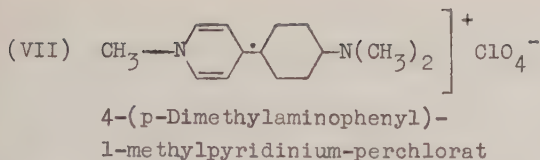
a) Farbsalze mit $n = 0$

Folgende Farbstoffe mit $n=0$ wurden synthetisiert:

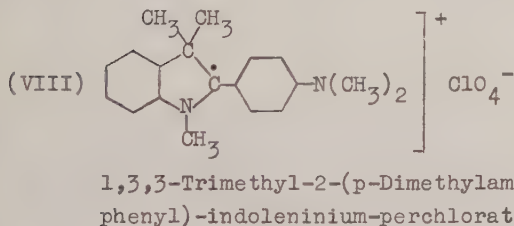


gelb
 λ_{max} 419 m μ
 $\log \epsilon$ 4,406

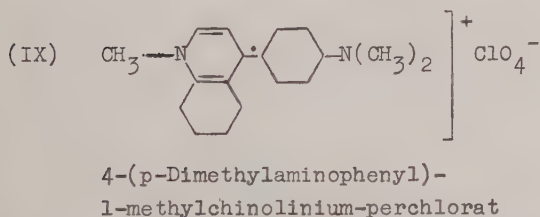
2-(p-Dimethylaminophenyl)-
 3-methylbenzthiazolium-perchlorat



gelb
 λ_{max} 422 m μ
 $\log \xi$ 4,443

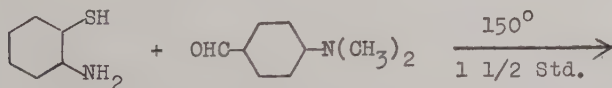


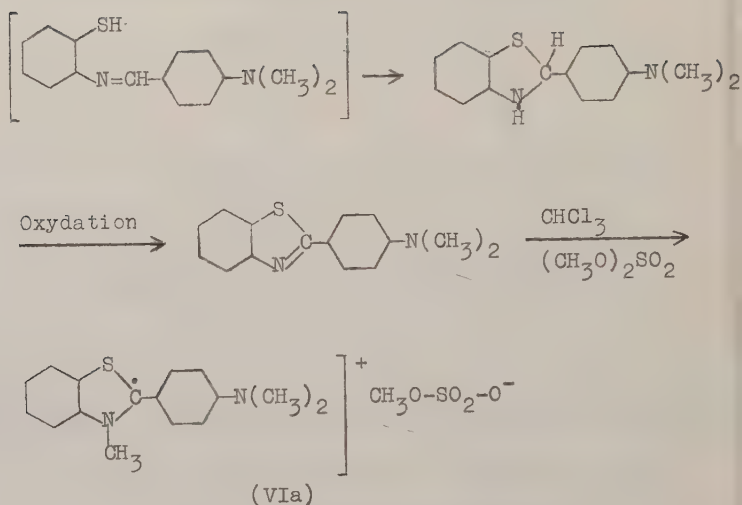
gelb
 λ_{max} 439 m μ
 $\log \xi$ 4,788



orange
 λ_{max} 475 m μ
 $\log \xi$ 4,305

Der Farbstoff (VI) ließ sich nach untenstehendem
Verfahren gewinnen:





Man erhitzt o-Aminothiophenol und p-Dimethylaminobenzaldehyd zusammen bei 150°C. Dabei bildet sich wahrscheinlich zuerst unter Wasserabspaltung eine Schiff'sche Base²⁸⁾ als intermediäres Produkt, welche dann durch Cyclisierung in den Dihydrokörper übergeht. Dieser wird sofort, noch in der Schmelze, durch den Sauerstoff der Luft zu der Thiazolbase dehydriert. Diese löst man in

28) M. T. Bogert und B. Naiman, J. Amer. chem. Soc. 57, 1529 (1935).

Chloroform, gibt einen kleinen Überschuß Dimethylsulfat hinzu und erhitzt kurze Zeit bei mäßiger Temperatur. Beim Erkalten fallen dann farblose Kristalle des zweifach methylierten Salzes aus, während der Farbstoff (VIa) durch Einengen des gelben Filtrats am Vakuum in Form orangegelber Kristalle erhalten wird. Durch Umsatz des in Eisessig gelösten Methosulfats (VIa) mit der berechneten Menge HClO_4 gelangt man zum Perchlorat (VI).

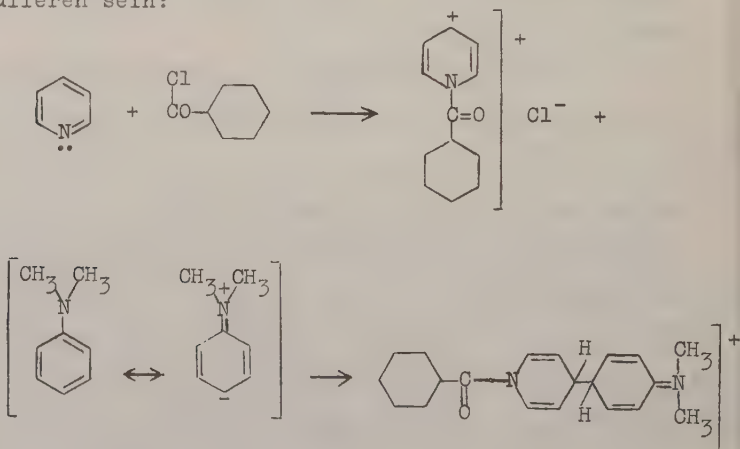
Nachdem unser Farbstoffperchlorat analysiert und ausgemessen war, fanden wir, daß bereits A. J. Kiprianow das entsprechende Jodmethylat synthetisiert hatte und zwar, durch Methylieren, des nach einem dem unseren ähnlichen Verfahren dargestellten Benzthiazols, mit Methyljodid in Benzol bei $140-150^\circ\text{C}$ ²⁹⁾. Die Spektren der beiden Verbindungen sind identisch.

Bei Methylierungsversuchen des 2-(p-Dimethylamino-phenyl)-benzthiazols mit Dimethylsulfat stellten wir fest, daß diese Base unbedingt in Chloroform gelöst werden muß, um dann durch Zugabe von Dimethylsulfat den gewünschten Farbstoff zu erhalten. Methyliert man direkt, ohne Zusatz von Chloroform, gelangt man zu einem, in seiner Konstitution noch nicht aufgeklärten Körper, dessen Analysenwerte wohl dem Farbstoff (VIa) entsprechen, dessen Absorptionsmaximum in Acetanhydrid aber bei $437\text{ m}\mu$ liegt und eine sehr niedrige Absorptionsintensität aufweist ($\log E\ 2,224$).

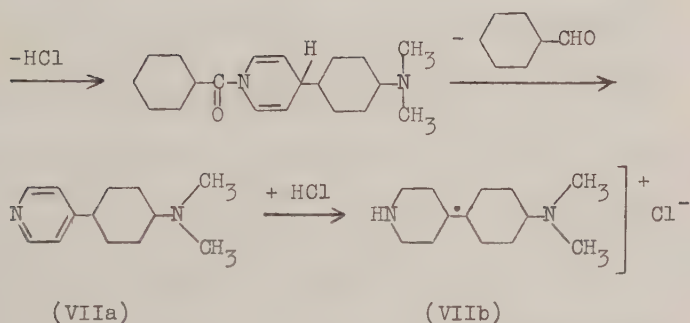
29) A. J. Kiprianow und A. W. Schrubowitsch, J. allg. Chem. (russ.) 26, 2891 (1956).

Wahrscheinlich handelt es sich dabei um einen sog. $n-\pi^*$ Übergang, also um einen Übergang eines nichtbindenden atomaren Elektronenpaares auf eine angeregte π -Molekularbahn. Derartige Übergänge zeichnen sich durch recht niedrige, der hier beschriebenen größenordnungsmäßig gleichen, Absorptionsintensitäten aus.

Zur Synthese des Farbstoffes (VII) konnten wir auf ein Verfahren von Koenigs und Ruppelt³⁰⁾ zurückgreifen. Sie erhitzen Pyridin, Dimethylanilin, Benzoylchlorid zusammen mit Kupferpulver 7 Stunden bei 100°C und erhielten einen gelben Farbstoff, der sich als das 4-(Dimethylaminophenyl)-pyridiniumhydrochlorid erwies. Der Mechanismus dieser Reaktion wird wohl folgendermaßen zu formulieren sein:

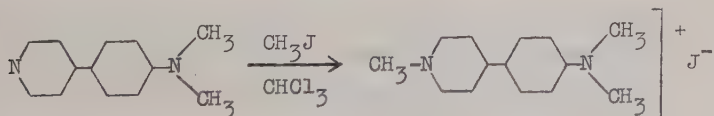


30) E. Koenigs und E. Ruppelt Ann. 509, 142 (1934).



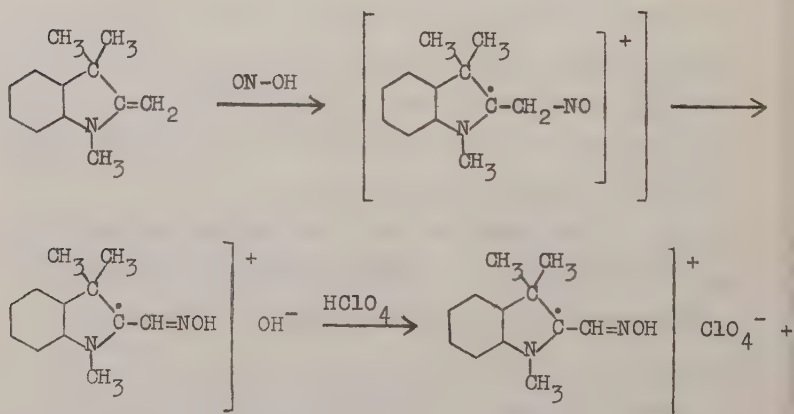
Zuerst dürfte sich aus Pyridin und Benzoylchlorid das Benzoylpyridiniumkation bilden, an welches sich dann unter Bildung eines Dihydrokörpers Dimethylanilin anlagert. Dieser wird nun unter dem Einfluß, des als Katalysators zugesetzten Kupferpulvers, unter Abspaltung von HCl und Benzaldehyd zum 4-(p-Dimethylaminophenyl)-pyridin^(VIIa) dehydriert, welches wiederum von der abgespaltenen HCl zum Pyridiniumhydrochlorid^(VIIb) protoniert wird,

Das Hydrochlorid (VIIb) wurde nun durch Lösen in Alkohol und Versetzen mit 10%-iger NaOH in die freie Pyridinbase (VIIa) übergeführt, welche dann in Chloroform mit Methyljodid umgesetzt werden konnte:



Durch Lösen dieses Körpers in Eisessig und Zugabe der berechneten Menge HClO_4 gelangten wir zum Perchlorat (VII), welches in Form gelboranger Nadeln ausfiel.

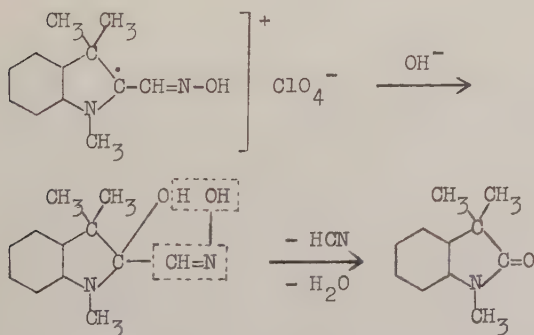
Um zum Farbsalz (VIII) zu gelangen, stellten wir zuerst einmal das 1,3,3-Trimethyl-2-formoximindoleninium-perchlorat her, das aus der Fischerbase und NaNO_2 in Eisessig und anschließendem Umsatz mit 20%-iger HClO_4 nach einer Vorschrift von R. Kuhn und A. Winterstein³¹⁾ leicht zugänglich ist:



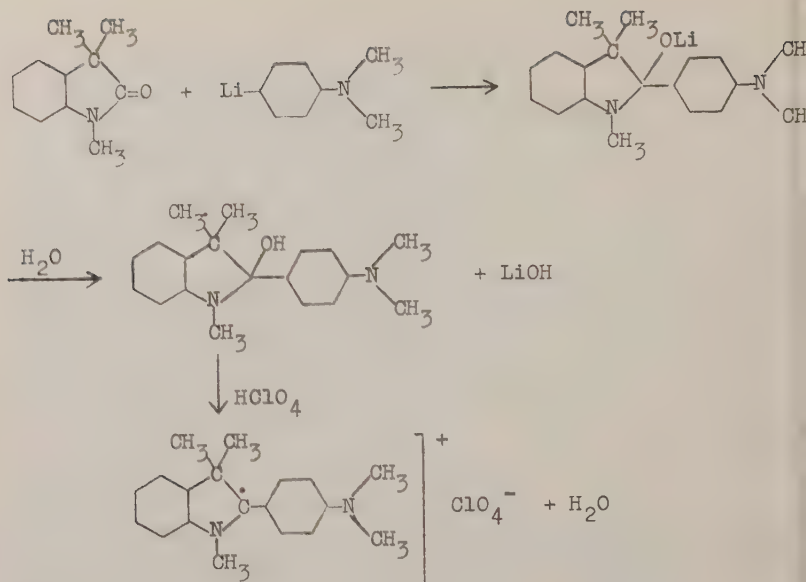
Beim Erhitzen dieses Oximperchlorates mit Acetanhydrid soll unter HCN -Abspaltung das 1,3,3-Trimethylindolinon entstehen. Wir fanden aber, daß beim Erhitzen mit Acetanhydrid allein, keine HCN -Entwicklung stattfindet.

31) R. Kuhn, A. Winterstein u. G. Basler, Ber. 63, 3176 (1930)

det, wohl aber, wenn man 1 Moläquivalent kristallisiertes Natriumacetat, bezogen auf das eingesetzte Oximperchlorat, zusetzt. Dies wird plausibel, wenn man bedenkt, daß zur Zersetzung des Oximperchlorates zuerst ein nucleophiler Angriff auf das Carbenium-C-Atom stattfinden muß und dann erst der Zerfall in Indolinon und HCN vor sich gehen kann. Die dazu nötige, wenn auch sehr geringe, OH⁻-Ionenkonzentration stammt aus dem zugegebenen Na-acetat durch Hydrolyse mit seinem Kristallwasser in der heißen Reaktionslösung. Der Mechanismus des Oximzerfalls wäre dann wohl folgender:

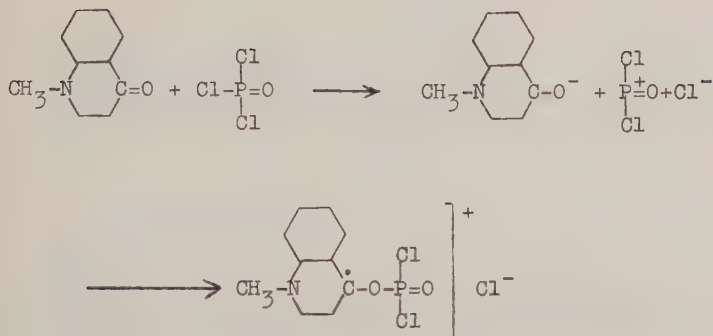


Durch Umsetzen des 1,3,3-Trimethylindolinons mit p-Dimethylaminophenyllithium in abs. Äther und Zersetzen der gebildeten Lithiumanlagerungsverbindung mit einem Wasser/Eisessiggemisch und nachfolgender Zugabe von HClO₄, gelangten wir schließlich zum Farbstoffperchlorat (VIII):

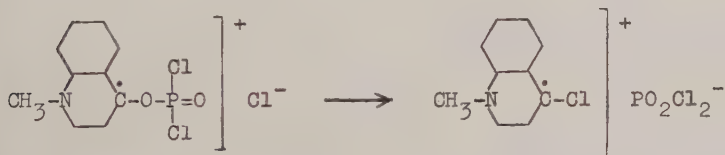


Um den Farbstoff (IX) zu erhalten, ließen wir N-Methyl- γ -chinolon³²⁾ mit Phosphoroxychlorid reagieren und auf dieses Produkt dann Dimethylanilin einwirken. In der ersten Stufe reagiert dabei das γ -Chinolon mit dem Phosphoroxychlorid in dem Sinne, daß das, durch die auxochrome Wirkung der ringschließenden $>\text{N}-\text{CH}_3$ -Gruppe, negativ polarisierte Sauerstoffatom bei Annäherung an das POCl_3 -Molekül, aus diesem eines der nur schwach gebundenen Chloratome als Chlorion abspaltet. Das POCl_2^+ -Ion lagert sich nun an die freie Valenz des Sauerstoffes an:

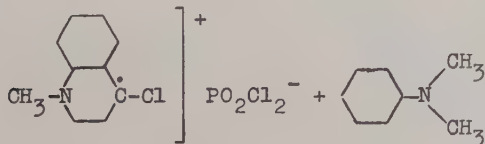
32) E. Späth und A. Kolbe, M. 43, 474 (1923).

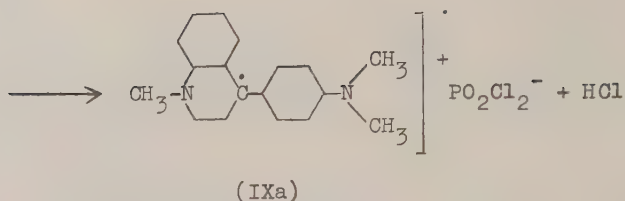


Diese Verbindung ist unbeständig und es findet ein Austausch statt:



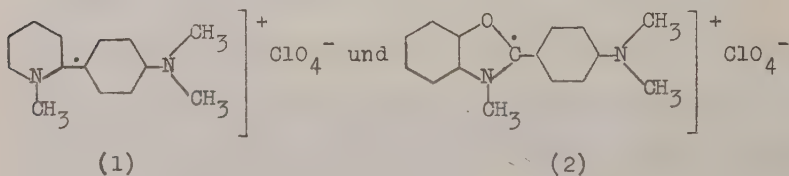
Wie das Diazonium-Ion reagiert auch dieses Kation mit Dimethylanilin. Es findet eine kationoide Substitution statt, indem sich das Carbenium-Atom an das negativ induzierte p-ständige C-Atom des Dimethylanilins unter Abspaltung von HCl anlagert:



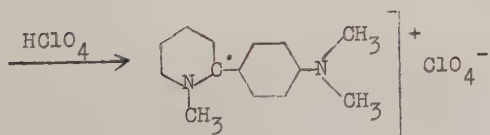
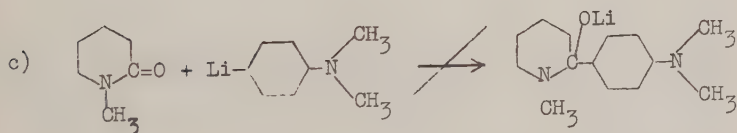
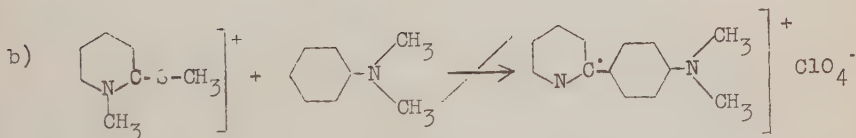


Zum Schluß wurde das Reaktionsgemisch in Eisessig eingetragen und mit einer Natriumacetat/Natriumperchloratlösung versetzt. Das Farbstoffperchlorat (IX) kristallisierte nach einigem Stehen in schönen roten Nadeln aus.

An dieser Stelle sei es gestattet, ganz kurz auch auf die Versuche einzugehen, die beiden Farbsalze (1) und (2) zu synthetisieren:

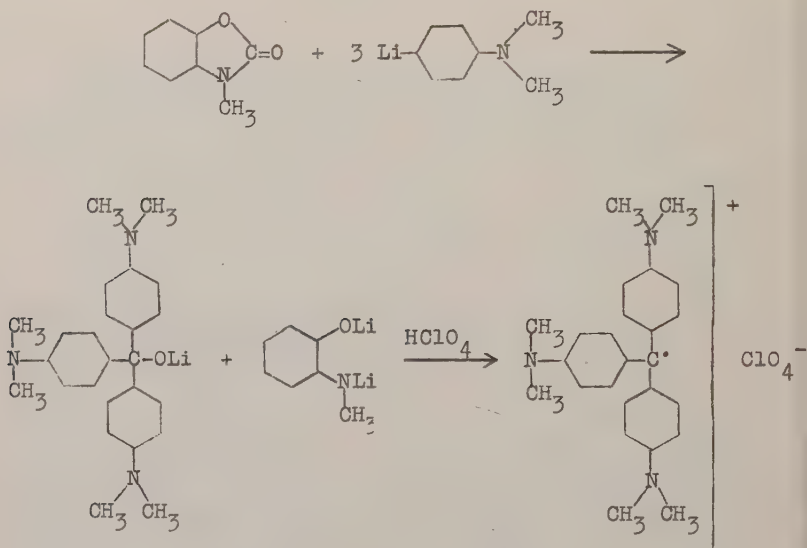


Die anschließend skizzierten, theoretisch durchaus erfolgversprechenden Methoden, wurden zur Synthese des Farbstoffs (1) durchprobiert, leider ohne Erfolg:



Den günstigsten Weg zur Synthese des Farbstoffes (2) glaubten wir, im Umsatz von Benzoxazolone mit p-Dimethylaminophenyllithium und anschließendem Zersetzen des Lithiumanlagerungsproduktes mit HClO_4 , zu sehen (analog zu

oben unter c)). Zu unserer Überraschung aber und entgegen allen Erwartungen verlief die Reaktion in anderer Richtung und wir erhielten als Endprodukt Kristallviolettperchlorat:

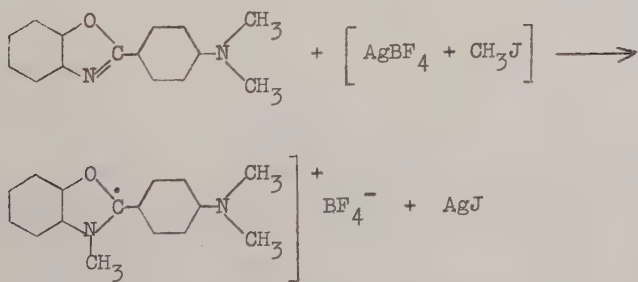


Zu demselben Ergebnis kam D. Dürr³³⁾, als er versuchte, den entsprechenden Körper aus 1,3-Benzoxathiol-2-on zu synthetisieren. Diese Beispiele zeigen besonders deutlich, wie leicht derartige Ringe, in denen Sauerstoff neben N oder S als zweites Ringheteroatom fungiert, aufgespalten werden.

33) D. Dürr, Diss. Basel (1961).

Auch die analoge Anwendung der oben unter a) und b) beschriebenen Methoden, also die Kondensationsversuche von Benzoxazolone mit POCl_3 und Dimethylanilin bzw. des Methylmercaptokörpers mit Dimethylanilin führten zu keinem Resultat.

Wir versuchten nun 2-(p-Dimethylaminophenyl)-benzoxazol, welches durch Dehydrierung der Schiff'schen Base, aus o-Aminophenol und Dimethylaminobenzaldehyd, mit Bleitetraacetat³⁴⁾ erhalten hatten, mit Methyljod und Dimethylsulfat am Ringstickstoff zu methylieren. Trotz weitgehender Variation der Versuchsbedingungen war uns kein Erfolg beschieden. Jetzt griffen wir zum stärksten bislang bekannten Methylierungsmittel, nämlich Silberfluorborat in Methyljodid³⁵⁾, in der Hoffnung, doch noch zum gewünschten Produkt zu gelangen:

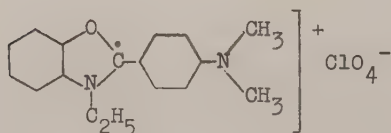


34) F. F. Stephens u. J. D. Bower, J. chem. Soc. 2972 (1949).

35) H. Meerwein, Arch. Pharm. 291/63, 541 (1958); Ang. Chem. 69, 481 (1957).

Zwar konnte ein Salz isoliert werden, aber leider nicht das am Ringstickstoff methylierte; es wurde vielmehr die Dimethylaminogruppe methyliert und wir erhielten ein quaternäres Ammoniumfluorborat, das sich durch Erhitzen in Äthanolamin entmethylieren und in den Ausgangskörper zurückverwandeln ließ.

Zu diesem Zeitpunkt brachen wir weitere Versuche in dieser Richtung ab, da wir in der Literatur fanden, daß A. J. Kiprianow³⁶⁾ das 2-(p-Dimethylaminophenyl)-1-äthylbenzoxazoliumperchlorat, aus N-Äthyl-o-aminophenol und Dimethylaminobenzoylchlorid, dargestellt hatte. Bekanntlich bewirkt der Ersatz einer Methyl- durch eine Äthylgruppe in solchen Systemen nur einen ganz geringfügigen bathochromen Effekt, so daß die Angabe des Absorptionsmaximum des Äthylkörpers durch Kiprianow, als durchaus repräsentativ für unsere Untersuchungen angenommen werden kann:

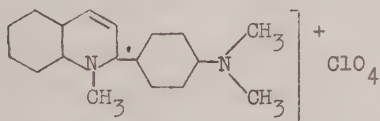


gelb
 λ_{max} 400 m μ

2-(p-Dimethylaminophenyl)-
 N-äthylbenzoxazoliumperchlorat

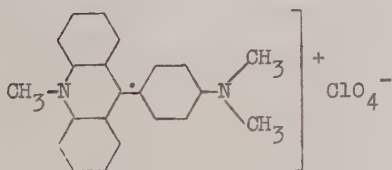
36) Siehe 29).

Die nun aufgeführten Farbstoffe mit $n=0$ wurden uns aus Arbeiten am hiesigen Institut zur spektroskopischen Ausmessung, vor allem zur Bestimmung der Absorptionsintensitäten, zur Verfügung gestellt:



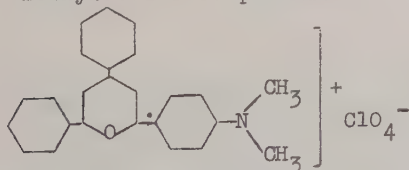
37) orange
 $\lambda_{\max}$ 462 m μ
 $\log \xi$ 4,416

2-(Dimethylaminophenyl)-
 N-methylchinoliniumperchlorat



38) violett
 $\lambda_{\max}$ 564 m μ
 $\log \xi$ 4,076

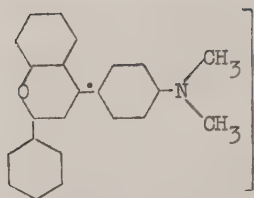
9-(p-Dimethylaminophenyl)-
 10-methylacridiniumperchlorat



39) blauviolett
 $\lambda_{\max}$ 563 m μ
 $\log \xi$ 4,362

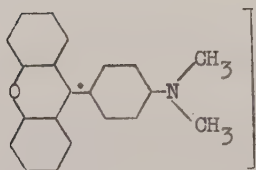
2-(p-Dimethylaminophenyl)-
 4,6-diphenylpyryliumperchlorat

-
- 37) R. Wizinger und A. Luthiger, Privatmitteilung.
 38) R. Hoz, Diss. Basel (1956).
 39) R. Wizinger, A. Grüne u.E. Jacobi, Helv. chim. Acta
39, 1 (1956).



40) blau
 λ_{max} 591 m μ
 $\log \epsilon$ 4,656

4-(p-Dimethylaminophenyl)-
 flavyliumperchlorat



41) blau
 λ_{max} 664 m μ
 $\log \epsilon$ 4,197

9-(p-dimethylaminophenyl)-
 xanthyliumperchlorat

b) Farbsalze mit $n = 1, 2$ und 3

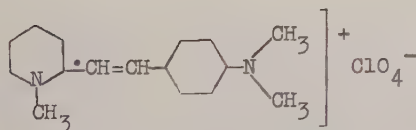
Die Farbsalze mit $n=1, 2$ und 3 wurden durch Kondensation der weiter vorne beschriebenen Methylcarbeniumperchlorate mit p-Dimethylaminobenzaldehyd, p-Dimethylaminozimtaldehyd und dem neuen p-Dimethylaminophenylpentadie-

40) R. Wizinger und A. Luthiger, Helv. chim. Acta 36, 526 (1953).

41) R. Wizinger und R. Hoz, Privatmitteilung.

nal gewonnen. Über den Mechanismus solcher Kondensationsreaktionen ist in einem eigenen Kapitel eingehend diskutiert worden, so daß es nicht mehr nötig ist, hier darauf zurückzukommen. Auch in diesen Reihen waren einzelne Vertreter bereits bekannt; einmal aber waren sie in der Literatur zu ungenau beschrieben bzw. nur erwähnt und zum andern standen sie uns auch nicht, zu der im Rahmen dieser Arbeit dringend erforderlichen, exakten spektroskopischen Ausmessung zur Verfügung, so daß wir in keinem Fall um eine Neusynthese herumkamen. Einige Farbstoffe, die in anderem Zusammenhang in hiesigem Institut hergestellt worden waren, überließ man uns in dankenswerter Weise, zur spektroskopischen Auswertung. Im einzelnen sind folgende Hemicyanine dargestellt bzw. ausgemessen worden:

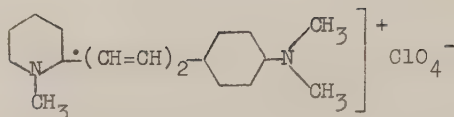
(X)



orange
 $\lambda_{\max}$ 462 m μ
 $\log \epsilon$ 4,146

N-Methyl-2-(p-dimethylaminostyryl)-
 pyridiniumperchlorat

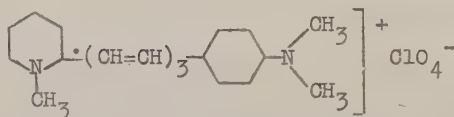
(XI)



rot
 λ_{max} 480 m μ
 $\log \epsilon$ 4,456

[2-(N-Methyl-pyridinium)] - [1-(4-dimethylaminophenyl)] - tetramethin-cyanin-perchlorat

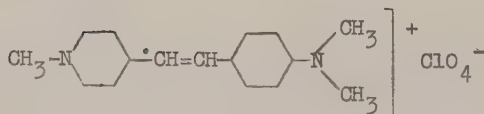
(XII)



rot
 λ_{max} 496 m μ
 $\log \epsilon$ 4,339

[2-(N-Methyl-pyridinium)] - [1-(4-dimethylaminophenyl)] - hexamethin-cyanin-perchlorat

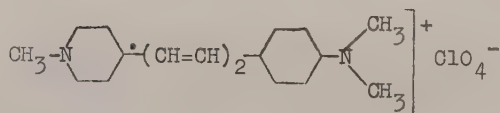
(XIII)



rotorange
 λ_{max} 472 m μ
 $\log \epsilon$ 4,52

N-Methyl-4-(p-dimethylaminostyryl)-pyridinium-perchlorat

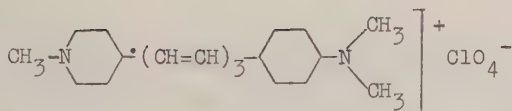
(XIV)



orangerot
 λ_{max} 486 m μ
 $\log \epsilon$ 4,342

[4-(N-Methyl-pyridinium)] - [1-(4-dimethylaminophenyl)] - tetramethin-cyanin-perchlorat

(XV)



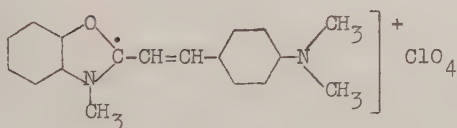
violettrot

λ_{max} 505 m μ

$\log \epsilon$ 4,472

[4-(N-Methyl-pyridinium)] - [1-(4-dimethylaminophenyl)] - hexamethin-cyanin-perchlorat

(XVI)



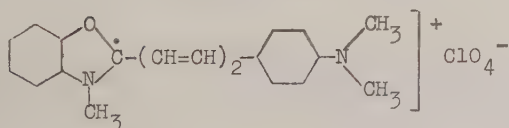
rotorange

λ_{max} 499 m μ

$\log \epsilon$ 4,76

N-Methyl-2-(p-dimethylaminostyryl)-benzoxazolium-perchlorat

(XVII)



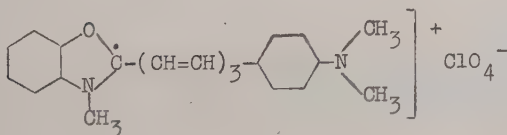
violettrot

λ_{max} 542 m μ

$\log \epsilon$ 4,775

[2-(N-Methyl-benzoxazolium)] - [1-(4-dimethylaminophenyl)] - tetramethin-cyanin-perchlorat

(XVIII)



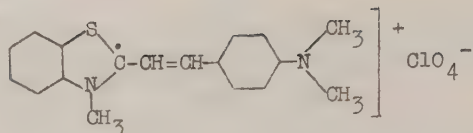
stumpf violett

λ_{max} 514, 581 m μ

$\log \epsilon$ 3,525, 3,5

[2-(N-Methyl-benzoxazolium)] - [1-(4-dimethylaminophenyl)] - hexamethin-cyanin-perchlorat

(XIX)



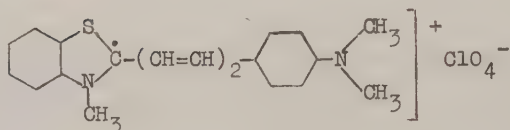
rosa

λ_{max} 526 m μ

$\log \epsilon$ 4,862

N-Methyl-2-(p-dimethylaminostyryl)-benzthiazolium-perchlorat

(XX)



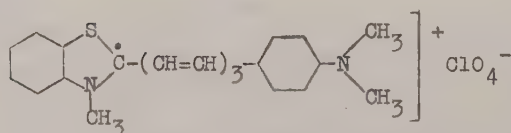
blauviolett

λ_{max} 567 m μ

$\log \epsilon$ 4,741

[2-(3-Methyl-benzthiazolium)] - [1-(4-dimethylaminophenyl)] - tetramethin-cyanin-perchlorat

(XXI)



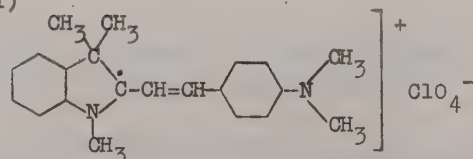
blauviolett

λ_{max} 575 m μ

$\log \epsilon$ 4,283

[2-(3-Methyl-benzthiazolium)] - [1-(4-dimethylaminophenyl)] - hexamethin-cyanin-perchlorat

(XXII)



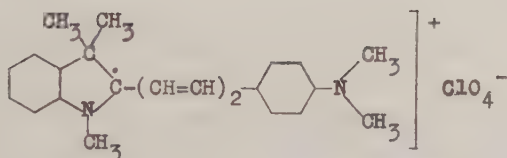
violettrot

λ_{max} 546 m μ

$\log \epsilon$ 4,903

1,3,3-Trimethyl-2-(p-dimethylaminostyryl)-indolenium-perchlorat

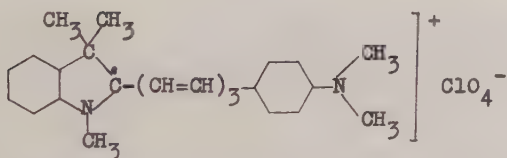
(XXIII)



blau
 $\lambda_{\max}$ 640 m μ
 $\log \epsilon$ 4,839

[2-(1,3,3-Trimethyl-indoleninium)] - [1-4-dimethylaminophenyl] - tetramethin-cyanin-perchlorat

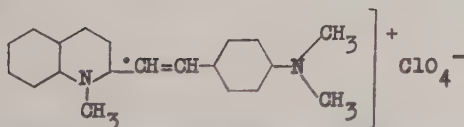
(XXIV)



blau
 $\lambda_{\max}$ 620 m μ
 $\log \epsilon$ 4,046

[2-(1,3,3-Trimethylindoleninium)] - [1-4-dimethylaminophenyl] - hexamethin-cyanin-perchlorat

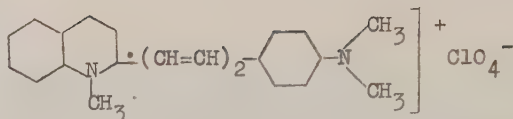
(XXV)



violett
 $\lambda_{\max}$ 524 m μ
 $\log \epsilon$ 4,75

N-Methyl-2-(p-dimethylaminostyryl)-chinolinium-perchlorat

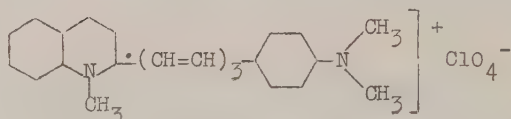
(XXVI)



violett
 λ_{max} 554 m μ
 $\log \xi$ 4,689

[2-(N-Methyl-chinolinium)] - [1-(4-dimethylaminophenyl)] - tetramethincyanin-perchlorat

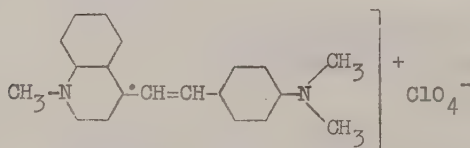
(XXVII)



blauviolett
 λ_{max} 564 m μ
 $\log \xi$ 4,384

[2-(N-Methyl-chinolinium)] - [1-(4-dimethylaminophenyl)] - hexamethincyanin-perchlorat

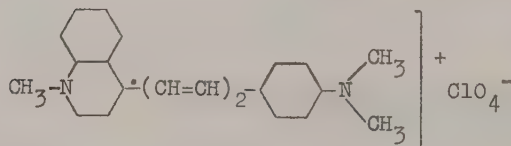
(XXVIII)



violett
 λ_{max} 543 m μ
 $\log \xi$ 4,616

N-Methyl-4-(p-dimethylaminostyryl)-chinolinium-perchlorat

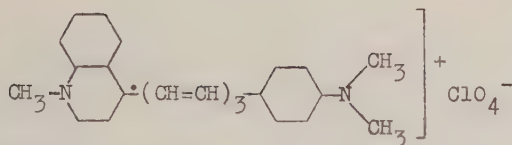
(XXIX)



blauviolett
 λ_{max} 566 m μ
 $\log \xi$ 4,705

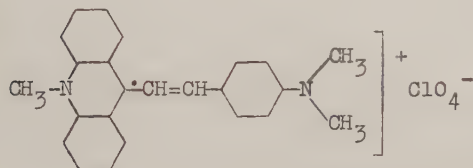
[4-(N-Methyl-chinolinium)] - [1-(4-dimethylaminophenyl)] - tetramethincyanin-perchlorat

(XXX)



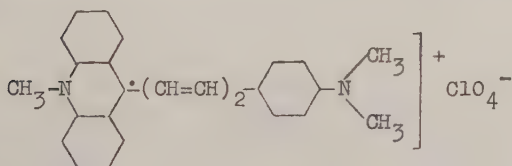
blauviolett
 λ_{max} 565 m μ
 $\log \xi$ 4,019

[4-(N-Methyl-chinolinium)] - [1-(4-dimethylaminophenyl)] - hexamethin-cyanin-perchlorat



42) blau
 λ_{max} 645 m μ
 $\log \xi$ 4,393

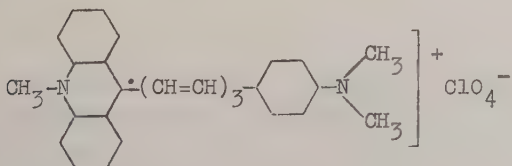
N-Methyl-9-(p-Dimethylaminostyryl)-acridinium-perchlorat



42) blau
 λ_{max} 660 m μ
 $\log \xi$ 4,388

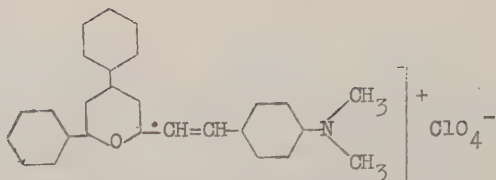
[9-(N-Methyl-acridinium)] - [1-(4-dimethylaminophenyl)] - tetramethin-cyanin-perchlorat

(XXXI)



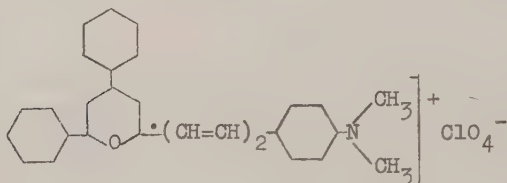
blaugrün
 λ_{max} 654 m μ
 $\log \xi$ 4,273

[9-(N-Methyl-acridinium)] - [1-4-dimethylaminophenyl] - hexamethin-cyanin-perchlorat



4,6-Diphenyl-2-(p-dimethylamino-styryl)-pyrylium-perchlorat

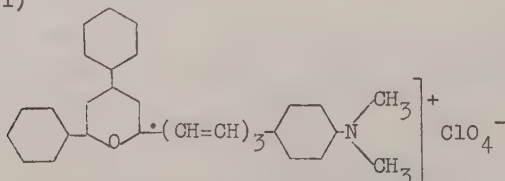
43) blaugrün
 $\lambda_{\max}$ 646 m μ
 $\log \xi$ 4,688



[2-(4,6-Diphenyl-pyrylium)] - [1-(4-dimethylaminophenyl)]-tetramethincyanin-perchlorat

44) grün
 $\lambda_{\max}$ 707 m μ
 $\log \xi$ 4,791

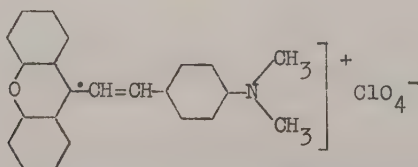
(XXXII)



[2-(4,6-Diphenyl-pyrylium)] - [1-(4-dimethylaminophenyl)]-hexamethircyanin-perchlorat

stumpf grün
 $\lambda_{\max}$ 696 m μ
 $\log \xi$ 3,89

(XXXIII)



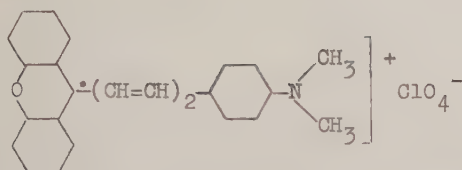
9-(p-Dimethylaminostyryl)-xanthylum-perchlorat

blau
 $\lambda_{\max}$ 628 m μ
 $\log \xi$ 4,642

43) A. Bellefontaine, Diss. Bonn (1935); R. Wizinger und K. Wagner, *Helv. chim. Acta* **34**, 2290 (1951).

44) P. Schöllv. Diss. Basel (1950)

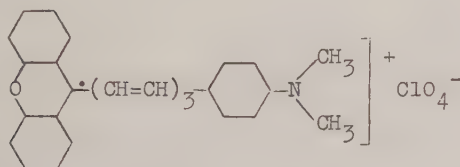
(XXXIV)



blau
 $\lambda_{\max}$ 678 m μ
 $\log \xi$ 4,839

[9-(Xanthylium)] - [1-(4-dimethylamino-phenyl)] -tetramethincyanin-perchlorat

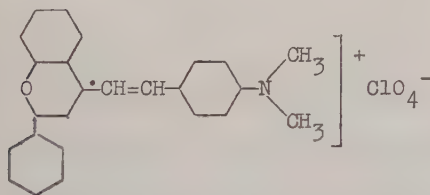
(XXXV)



blau
 $\lambda_{\max}$ 686 m μ
 $\log \xi$ 4,22

[9-(Xanthylium)] - [1-(4-dimethylamino-phenyl)] -hexamethincyanin-perchlorat

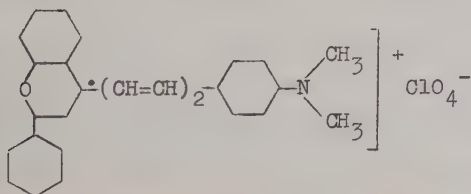
(XXXVI)



grünstichig blau
 $\lambda_{\max}$ 680 m μ
 $\log \xi$ 4,795

4-(p-Dimethylaminostyryl)-flavylium-perchlorat

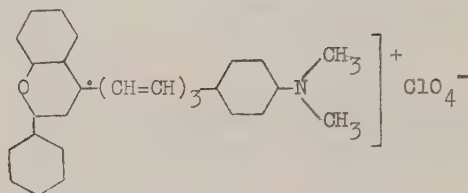
(XXXVII)



grün
 $\lambda_{\max}$ 746 m μ
 $\log \xi$ 4,814

[4-(Flavylium)] - [1-(4-dimethylamino-phenyl)] -tetramethincyanin-perchlorat

(XXXVIII)



grün

λ_{max} 706 u. 8

$\log \xi$ 4,064

u. 3,714

[4-(Flavylium)] - [1-(4-dimethylaminophenyl)] - hexamethincyanin-perchlorat

Alle Absorptionsspektren sind in Acetanhydrid aufgenommen worden, da sich vor allem die höheren Glieder in den in der Spektroskopie üblichen Lösungsmitteln, wie Methanol, Äthanol oder Eisessig, sehr schlecht lösen, so daß jeweils längeres Erhitzen nötig war, um sie in Lösung zu bringen, wobei dann die thermisch teilweise sehr instabilen Farbsalze sich zersetzten. Desgleichen bezieht sich die Angabe der Farbtöne immer auf Lösungen in Acetanhydrid.

Die meisten Kondensationen wurden in alkoholischer Lösung unter Zusatz von etwas Piperidin durchgeführt. Je nach der Natur der Komponenten war es nötig, längere oder kürzere Zeit zu erhitzen und höhere oder niedrigere Temperaturen anzuwenden. Bei einigen Kondensationsreaktionen durfte nur sehr kurze Zeit erhitzt und auch nur eine Spur Piperidin zugesetzt werden, um zu vermeiden, daß größere Mengen Selbstkondensationsprodukte, etwa in der Art des Äthylrots, gebildet wurden. Andere Hemicyanine, vor allem die höheren Glieder und die Farbstoffe aus den Sauerstoffheterocyclen, konnten nur in Acetanhydrid oder einer Mischung von Acetanhydrid/Eisessig als Kondensationsmittel erhalten werden. Bei weitem am besten kondensierte das Methylflavyliumperchlorat; das Styrylsalz und das Tetramethincyanin erhielten wir bereits durch Zusammengeben der Komponenten in kalter äthanolischer Lösung, während das Hexamethincyanin durch ganz kurzes Erwärmen in Acetanhydrid gebildet wurde. Es wurden generell äquimolare Mengen der Komponenten eingesetzt, die in der jeweils dazu notwendigen Menge Lösungsmittel gelöst und je nach den Bedürfnissen zusammen oder nacheinander zusammengegeben, der Kondensation unterworfen wurden. In einem Falle, bei der Synthese des Farbstoffes XXXV, erwies es sich als notwendig, die Ausgangsprodukte in festem Zustande zu vermischen, und dann erst das Lösungs- bzw. Kondensationsmittel hinzuzugeben. Die Reindar-

stellung der Farbsalze bereitete bei den Farbstoffen mit $n=1$ und 2, mit wenigen Ausnahmen, keine allzu großen Schwierigkeiten.

Bei den Hexamethincyaninen allerdings, erwies es sich oft nur unter großer Mühe und Arbeitsaufwand als möglich, analysenreine Substanzen zu gewinnen. Aus den verwendeten Kondensationsmitteln kristallisierten sie, auch unter Anwendung der verschiedensten Kunstgriffe, nicht aus, so daß mit Äther niedergeschlagen werden mußte. Da sie zudem thermisch sehr instabil sind, konnten sie auch nicht durch längeres Erhitzen ohne Zersetzung gelöst und so umkristallisiert werden. Wir erhielten sie jedoch durch mehrmaliges Lösen in kaltem, oder nur schwach erwärmtem Acetanhydrid, Nitromethan oder Aceton und vorsichtiges Umfällen mit Äther, als zur Analyse genügend reine Produkte. Zumeist waren diese Operationen von einem erheblichen Substanzverlust begleitet; wir erhielten auf diese Weise auch keine schön kristallisierten Präparate, sondern amorphe, höchstens mikrokristalline Pulver. Zur genauen Kenntnis der Kondensationsbedingungen und Verfahren für die einzelnen Farbstoffe, sei auf den experimentellen Teil am Schluß dieser Arbeit verwiesen.

L)C) Konstitution und Farbe

1.) Über den Vinylensprung

- a) Bei den neugeschaffenen bzw. ausgemessenen
Hemicyaninen

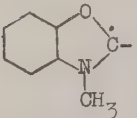
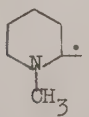
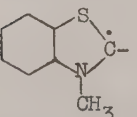
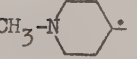
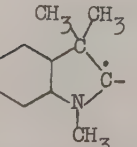
Wie bereits in der Einleitung erwähnt, bewirkt die Verlängerung der Methinkette bei den Polyenen, den unsymmetrischen Cyaninen und den zu ihnen zählenden Hemicyaninen zwar einen bathochromen Effekt, doch macht dieser, nicht wie bei den symmetrischen Cyaninen für jede neu hinzugefügte Vinylengruppe 100 m μ aus, sondern nimmt mit der Verlängerung der Kette immer mehr ab, so daß ausgesprochen konvergente Reihen entstehen. Zunächst soll über den Vinylensprung, also die optische Wirkung der Verlängerung der Polymethinkette um je eine Vinylengruppe von $n=0$ bis $n=3$, bei den neugeschaffenen bzw. ausgemessenen p-Dimethylaminophenylhemicyaninen diskutiert werde. Wir wollen sehen, in welchem Maße der Einfluß der Kettenverlängerung, in Verbindung mit der Dimethylaminophenylgruppe als starkem Auxochrom am ω -ständigen Phenylrest, konvergierend wirkt.

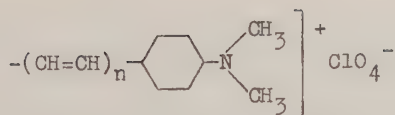
In der folgenden Tabelle sind die einzelnen vinylogenen Reihen nach zunehmender Farbtiefe der "Grundkörper" mit $n=0$ angeordnet. Die in den Rubriken $n=0$, $n=1$ usw. angegebenen Zahlen bedeuten die Absorptionsmaxima der Farb-

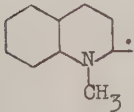
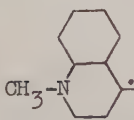
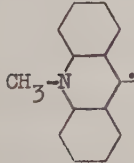
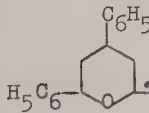
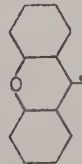
salze in $m\mu$, die darunter stehenden Werte die Größe der Vinylensprünge zwischen zwei aufeinander folgenden Gliedern.

Tabelle I

$$\left[-(CH=CH)_n - \text{C}_6\text{H}_{10} - \text{N}(\text{CH}_3)_2 \right]^+ \text{ClO}_4^-$$

	n = 0	n = 1	n = 2	n = 3
1) 	400 99	499 43	542 39	581
2) 	-	462 20	482 14	496
3) 	419 107	526 41	567 8	575
4) 	422 50	472 14	486 19	505
5) 	439 107	546 64	610 10	620



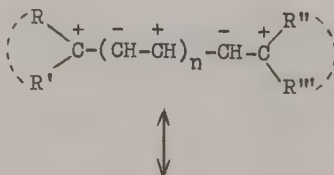
	n = 0	n = 1	n = 2	n = 3
6) 	462 62	524 30	554 10	564
7) 	475 68	543 23	566 -1	565
8) 	564 81	645 15	660 -6	654
9) 	563 83	646 61	707 -11	696
10) 	591 89	680 66	746 59	805
11) 	664 -36	628 50	678 8	686

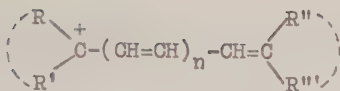
Wie aus der Tabelle I zu ersehen ist, sind die größten Vinylensprünge beim Übergang von $n=0$ zu $n=1$ zu konstatieren. Die Werte variieren hier zwischen 107 m μ bei den Benzthiazolium- und Indoleniniumkörpern und -36 m μ bei den vergleichbaren Xanthyliumsalzen. Der letztere, doch sehr aus dem Rahmen fallende Effekt für die optische Wirkung einer Vinylengruppe, liegt immerhin 86 m μ unter dem Wert des zweitniedrigsten Vinylensprungs, nämlich dem, bei dem entsprechenden γ - Pyridiniumkörper.

Es ist nun allerdings zu sagen, daß die Farbsalze mit $n=0$ nur sehr bedingt als die Grundkörper der daran anschließenden vinylgen Reihen aufgefaßt werden können. Methinfarbstoffe, in allgemeinsten Formulierung, lassen sich entstanden denken durch Ausgleich der Elektronendichte einer Kombination von zwei Carbeniumkationen mit einem Carbeniatanion:



Die höheren Methine lassen sich analog ableiten aus der unmittelbaren Verknüpfung von mehreren Carbenium- und Carbeniat-C.





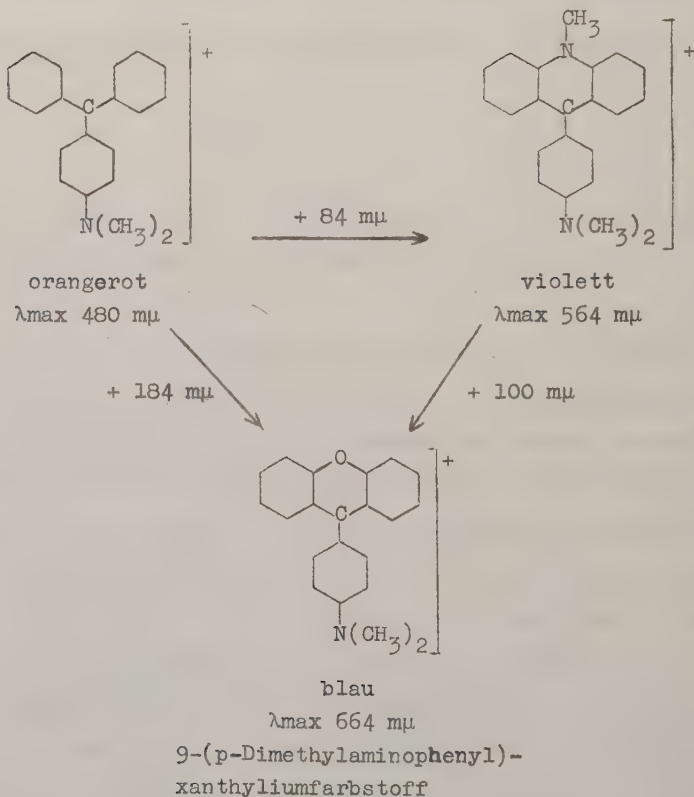
In einem Monomethin z.B. sind also zwei Chromophorsysteme



verknüpft durch das starke Auxochrom —CH— . Die Farbstoffe mit $n=0$ gehören aber einem ganz anderen Typus an. Es ist nicht möglich sie sich, wie im Falle unserer Hemicyanine, als Mischtypen eines symmetrischen Trimethins und des Michler'schen Hydrolblaus bzw. des symmetrischen Monomethins und des Vinylenhomologen des Michler'schen Hydrolblaus aufgebaut zu denken (Näheres im nächsten Kapitel). Auffallend ist, wie einige in enger Verwandtschaft zu den Triphenylmethanfarbstoffen stehen, aus denen sie durch auxochromen Ringschluß in ortho-Stellung zum zentralen C-Atom entstanden sind. Von diesem Blickpunkt aus ist es nun möglich, die hohe Absorption des 9-(p-Dimethylaminophenyl)-xanthyliumfarbstoffes (Reihe 11)) und auch den negativen "ersten Vinylensprung" beim Übergang zum Styrylsalz zu deuten:

p-Dimethylamino-tri-
phenylmethyلفarbsalz

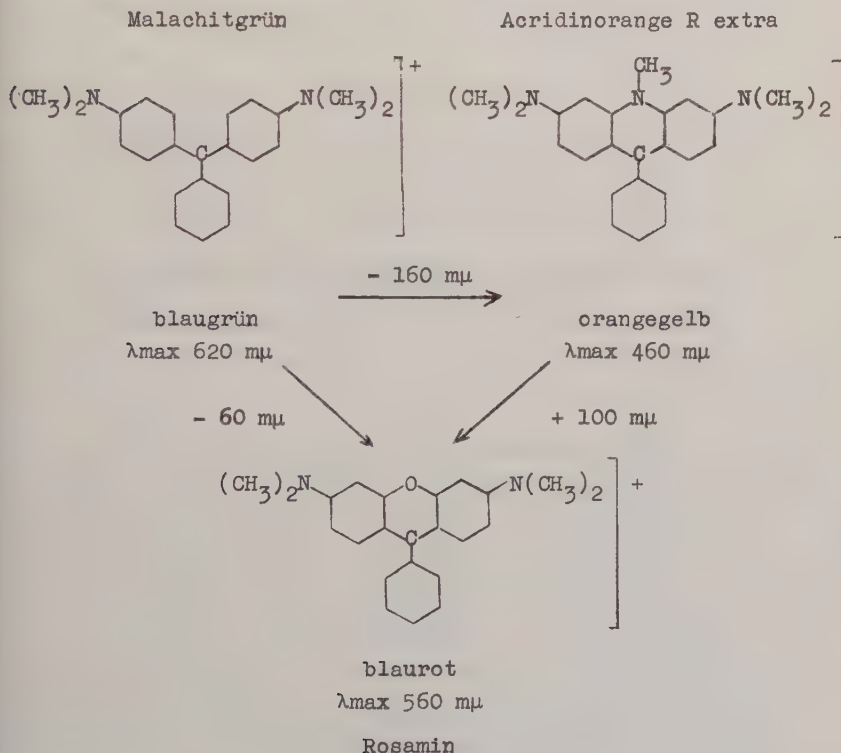
9-(p-Dimethylaminophenyl)-
10-methylacridiniumfarbsalz



Vom p-Dimethylamino-triphenylmethyلفarbsalz, einem ausgesprochenen Triphenylmethanfarbstoff, gelangen wir durch ortho-Ringschluß mit $>\text{N-CH}_3$ und -O- zum Acridinium- bzw. dem Xanthylumfarbsalz. Der Ringschluß wirkt in beiden Fällen, wenn auch unterschiedlich bathochrom. Im ers-

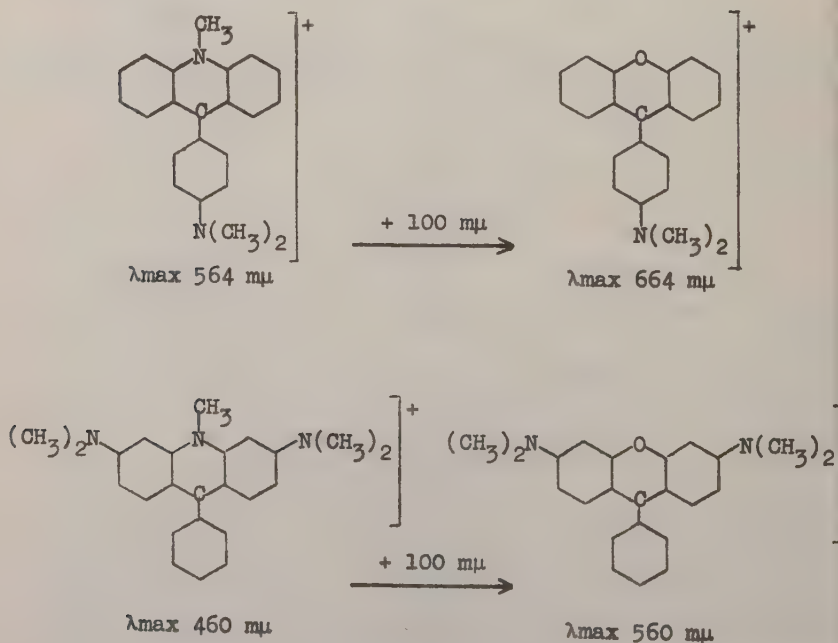
ten Fall ist eine Verschiebung der Absorption um $84 \text{ m}\mu$,
im zweiten eine solche um $184 \text{ m}\mu$ nach längeren Wellen
zu konstatieren. Beim Übergang vom Acridinium- zum
Xanthylumfarbstoff liegt also eine Bathochromie von
 $100 \text{ m}\mu$ vor.

Stellen wir jetzt diesen Körpern z.B. die entspre-
chenden durch ortho-Ringschluß aus Malachitgrün abgelei-
teten gegenüber,



so ist ebenfalls festzustellen, daß die ringgeschlossenen Salze sich durch eine um 100 m μ verschiedene Absorption auszeichnen, und zwar absorbiert das Rosamin bei rund 100 m μ längeren Wellen als das Acridinorange R extra.

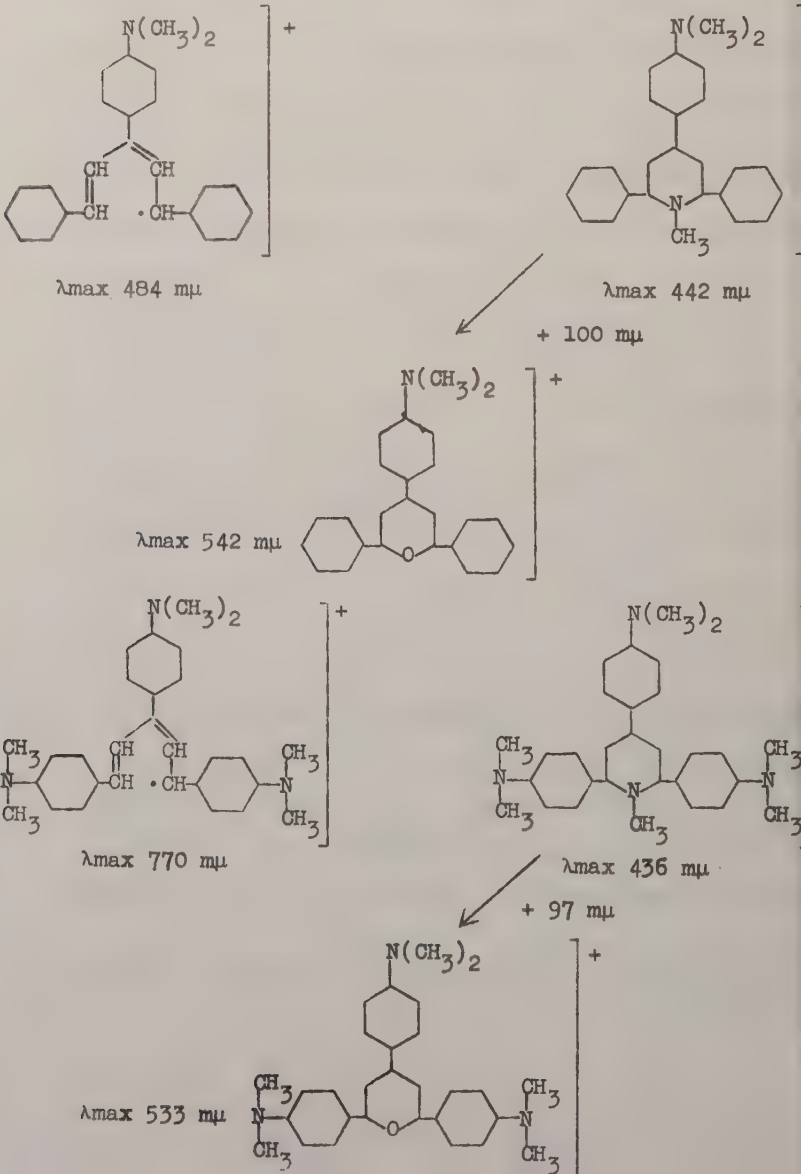
Vergleichen wir nun die ringgeschlossenen Farbstoffe untereinander, so gelangen wir zu dem Ergebnis, daß die Sauerstoff als ringschließendem Auxochrom enthaltenden Farbstoffe beider Reihen, um jeweils 100 m μ länger absorbieren als ihre Stickstoffanaloga:

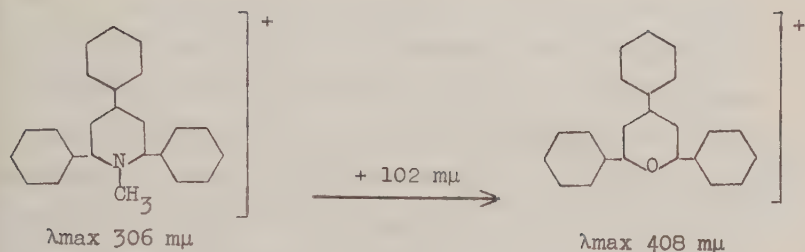


Die aufgezeigten Phänomene gehören alle in das große Gebiet der Inversion der Auxochrome. An Hand von übersichtlichen Modells-substanzen aus der Reihe der Triaryldivinylencarbeniumsalze und der durch 1,5- Ringschluß mit $-O-$ und $>N-CH_3$ aus ihnen entstandenen Farbsalzen, konnte R. Wizinger dafür eine überzeugende Deutung geben.⁴⁵⁾ Diese Modelle haben gegenüber den soeben beschriebenen heterocyclischen Farbsalzen den Vorteil, daß nicht durch linear anellierte äußere Benzolringe die Verhältnisse kompliziert werden. Diese haben das Bestreben zur Beibehaltung des aromatischen Zustandes, was bewirkt, daß die π -Elektronen dem inneren heterocyclischen Ring nicht frei zur Verfügung stehen können, so daß hier die Ausbildung des aromatischen Charakters erschwert ist. Aber gerade die durch die ringschließenden Auxochrome bewirkte Abschwächung des Chromophorcharakters der α - und γ -C-Atome und die dadurch bedingte Annäherung an den aromatischen Zustand ist für das Auftreten der Inversion verantwortlich. Der Grad der Aromatisierung geht der Inversion parallel. Daraus wird z. Teil verständlich, daß die Farbstoffe mit linear anellierten Benzolringen relativ langwelliger absorbieren als die entsprechenden ringgeschlossenen Triaryldivinylencarbeniumsalze. Abgesehen von dieser Einschränkung gelten aber in großen Zügen die gleichen Ge-

45) R. Wizinger: Die Inversion der Auxochrome, *Chimia* 15, 89 (1961).

setzmäßigkeiten in Bezug auf die Wirksamkeit der ring-schließenden Auxochrome. An drei Beispielen sei das kurz belegt 45 a):





Was durch diese Überlegungen gezeigt werden sollte ist dies: Sowohl in den durch auxochromen Ringschluß mit $>\text{N}-\text{CH}_3$ und $-\text{O}-$ aus den zwei angeführten Triphenylmethanfarbstoffen abgeleiteten Farbsalzen, als auch in den vergleichbaren Triaryldivinylencarbeniumsalzen, absorbieren die durch $-\text{O}-$ Ringschluß gebildeten bei längeren Wellen als ihre Stickstoffanaloga. Die Wellenlängendifferenz beträgt in den hier verglichenen Reihen rund $100 \text{ m}\mu$. Dieses Verhalten ist aus den über das Wesen der Inversion der Auxochrome in den betreffenden Farbstoffklassen Gesagten, qualitativ sehr gut deutbar.

Aus dieser Sicht heraus ist nun aber, die auf den ersten Blick ungewöhnlich hohe Absorption des 9-(p-Dimethylaminophenyl)-xanthyliumsalzes, das ja um $100 \text{ m}\mu$ bathochromer absorbiert als das 9-(p-Dimethylaminophenyl)-10-methyl-acridiniumsalz, durchaus zu verstehen.

- 45a) H. Schmidt, Diss. Basel (1956); R. Wizinger, A. Grüne und E. Jacobi, *Helv. chim. Acta* 39, 1 (1956); R. Wizinger, S. Losinger und P. Ulrich, *Helv. chim. Acta* 39, 5 (1956).

Diese Farbsalze dürfen denn auch nicht als die Grundkörper daran anschließender Reihen von Dimethylaminophenylhemicyaninen angesehen werden. Vielmehr gehören sie, wie wir gesehen haben, eher in die Gruppe der Triphenylmethanfarbstoffe, wenn dies auch rein formal nicht sofort ins Auge fällt. Sie sind aus den aufgeführten Triphenylmethanfarbstoffen durch ortho - Ringschluß mit $>\text{N-CH}_3$ und -O-, also durch Einführung eines zweiten Auxochroms entstanden, wobei Inversion der Auxochrome auftritt. Setzen wir aber trotzdem z. B. das 9-(p-Dimethylaminophenyl)-xanthyliumsalz als Anfangsglied einer vinylogenen Reihe von Dimethylaminophenylxanthyliumhemicyaninen, so gelangen wir zu dem doch recht seltsamen Befund eines negativen "ersten Vinylensprunges" von minus 36 m μ , wenn wir es mit dem entsprechenden Styrylsalz in Beziehung bringen.

Beim 9-(p-Dimethylaminophenyl)-acridiniumfarbstoff täuscht der relativ große "erste Vinylensprung" von 81 m μ beim Übergang zum Styrylsalz über die tatsächlichen Verhältnisse hinweg. Bedenken wir aber, daß der hypsochrome Effekt des Austausches von -O- gegen $>\text{N-CH}_3$ bei den Farbstoffen mit $n=0$ 100 m μ ausmacht, und daß das Styrylsalz der Acridinium- gegenüber den der Xanthyliumreihe 17 m μ langwelliger absorbiert - was gemessen an der langwelligeren Absorption der Acridinomethine, durchaus der Regel entspricht - so sehen wir, daß hier der große

"erste Vinylensprung" eine Relation vorspiegelt, die gar nicht gegeben ist. Die Verhältnisse liegen bei den Körpern mit $n=0$ gerade umgekehrt, als bei den entsprechenden Styrylfarbstoffen. Die Vinylensprünge und Konvergenzen können erst von den Styrylsalzen an sinnvoll verglichen werden, denn nur dann haben wir es mit Verbindungen eines einheitlichen Typus zu tun.

Das 9-(p-Dimethylaminophenyl)-acridiniumsalz können wir uns aufgebaut denken aus dem γ -Pyridiniumfarbstoff durch Anellierung von zwei Benzolkernen. Der Pyridiniumfarbstoff absorbiert bei $422 \text{ m}\mu$; die Anellierung eines Benzolkerns führt zum γ -Chinoliniumkörper mit einem Absorptionsmaximum von $475 \text{ m}\mu$, was einem bathochromen Effekt von $53 \text{ m}\mu$ entspricht. Die Anellierung eines zweiten Benzolkerns verschiebt die Absorption um weitere $89 \text{ m}\mu$ nach längeren Wellen, der Acridiniumfarbstoff absorbiert bei $564 \text{ m}\mu$. Wir sehen, daß der Anellierungseffekt hier nicht linear verläuft, sondern daß die Einführung eines zweiten Benzolkerns nahezu doppelt so stark wirkt, als die erste. Es wäre interessant zu untersuchen, ob diese Beziehung Allgemeingültigkeit besitzt.

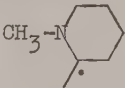
Leider steht, wie bereits erwähnt, der vergleichbare α -Pyridiniumkörper nicht zur Verfügung, so daß wir nicht in der Lage sind, hier die optische Wirkung der Anellierung genau anzugeben. Immerhin läßt sich aus den Werten der α - und γ -Chinoliniumsalze und des γ -Pyridinium-

körpers mit vertretbarer Genauigkeit das Absorptionsmaximum des α -Pyridiniumfarbstoffes extrapolieren. Auf diese Weise kommt man für das α -Pyridiniumsalz zu einer Absorption von ca. 410 - 415 m μ . Der α -Chinoliniumkörper absorbiert bei 462 m μ , so daß auch hier sich der Anellierungseffekt um rund 50 m μ bewegen dürfte, bei insgesamt etwas niedrigerer Absorption als bei den γ -Isomeren. Es ist nun allgemein bekannt, daß in den vom Pyridin abgeleiteten Reihen, die γ -Isomeren höher absorbieren als die α -Isomeren, was sich auch hier wieder zu bestätigen scheint. Bei den Pyrylo- und Thiopyryloverbindungen liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt.

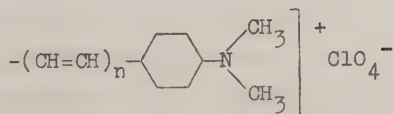
Nachdem hervorgehoben worden ist, daß die sog. Grundkörper mit $n=0$ nicht ohne weiteres als Anfangsglieder homologer Reihen von Hemicyaninen betrachtet werden können, ordnen wir in Tabelle II unsere Hemicyanine mit steigender Absorption der Styrylsalze (also ohne die Farbstoffe mit $n=0$) und kommen damit zu einer wesentlich anderen Anordnung als in Tabelle I.

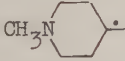
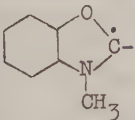
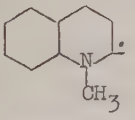
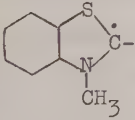
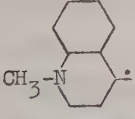
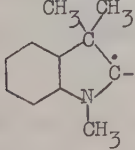
Tabelle II

$$\left[\text{-(CH=CH)}_n - \text{C}_6\text{H}_{10} - \text{N(CH}_3)_2 \right]^+ \text{ClO}_4^-$$

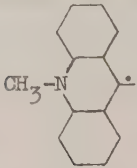
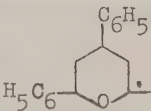
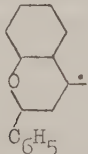
		n = 1	n = 2	n = 3
[2] 1)		462	482	496
			20	14

Fortsetzung Tabelle II



		n = 1	n = 2	n = 3
4] 2)		472	486	505
		14	19	
1] 3)		499	542	581
		43	39	
6] 4)		524	554	564
		30	10	
3] 5)		526	567	575
		41	8	
7] 6)		543	566	565
		23	-1	
5] 7)		546	610	620
		64	10	
11] 8)		628	678	686
		50	8	

Fortsetzung Tabelle II

	n = 1	n = 2	n = 3
[8] 9) 	645	660	654
	15	-6	
[9] 10) 	646	707	696
	61	-11	
[10] 11) 	680	746	805
	66	59	

Die Bedeutung der einzelnen Zahlen ist dieselbe wie in Tabelle I. Die Zahlen in den eckigen Klammern vor den einzelnen Reihen, bezeichnen die Stellung dieser Reihen in Tabelle I.

Aus der Tabelle II ist zu entnehmen, daß die Absorption der Styrylsalze von 462 m μ bei dem α -Pyridiniumkörper bis 680 m μ beim Flavyliumhemicyanin, also um insgesamt 218 m μ zunimmt. Derselbe bathochrome Effekt beträgt 264 m μ in der Reihe der Tetramethincyanine und 309 m μ in der der Hexamethincyanine.

Die Vinylensprünge variieren zwischen 66 m μ und 14 m μ

beim Übergang von den Styrylfarbstoffen zu den Tetramethincyaninen und zwischen 59 m μ und -11 m μ beim Übergang von den Tetra- zu den Hexamethincyaninen. Konvergenz, und zwar z. Teil eine sehr ausgeprägte, tritt in allen Reihen, mit Ausnahme der γ -Pyridiniumreihe auf, wo der zweite Vinylensprung um 5 m μ größer ist als der erste. Geringer ist die Konvergenz in der Benzoxazolium- und Flavylumreihe, wobei letztere, wie wir noch sehen werden, auch in anderer Beziehung eine Sonderstellung einnimmt. Ganz überraschend sind die negativen Vinylensprünge von -1,-6 und -11 m μ , die sich beim Vergleich der entsprechenden Tetra- und Hexamethincyanine der γ -Chinolinium-, Acridinium- und 4,6-Diphenylpyryliumreihen ergeben. Dies ist das erste Mal, daß beim Verlängern einer Polymethinkette eine hypsochrome Verschiebung der Absorption festgestellt worden ist, daß also die Absorption über ein Maximum verläuft, um dann wieder zu fallen.

Wir wollen diesen Befund mit aller gebotenen Vorsicht mitteilen. Denn wenn auch die Analysen der betreffenden Verbindungen stimmen, so ist das allein noch kein vollgültiger Beweis, für das tatsächliche Vorliegen dieser Körper. Auch könnten beim Ausmessen der Spektren in den Farbstofflösungen unter Umständen Solvatochromie- oder Zersetzungserscheinungen, was allerdings wenig wahrscheinlich ist, das Bild verfälscht haben. Zudem ist der Kurvenverlauf der Spektren dieser Verbindungen, wie übrigens der

fast aller dieser Hexamethinhemicyanine, relativ breit, so daß nicht mit absoluter Genauigkeit die Absorptionsmaxima angegeben werden können. Denkbar wäre des weiteren, daß die einzelnen Farbsalze in einer Anzahl cis-trans-isomerer Formen vorliegen (siehe Kapitel über sterische Aspekte), wobei dann durch Superposition der Spektren dieser verschiedenen Konfigurationen ein hypsochrom verschobenes Absorptionsmaximum erscheinen könnte. Trotz diesen Vorbehalten muß aber doch darauf hingewiesen werden, daß es durchaus möglich wäre - und bei Betrachtung der äußerst starken Konvergenz in den anderen Reihen ist dies gar nicht so unwahrscheinlich - daß in solchen extrem unsymmetrischen Systemen, tatsächlich Hypsochromie bei Kettenverlängerung von einer gewissen Ausdehnung der Polymethinkette an, auftritt. In diesem Zusammenhang, wäre es sehr wünschenswert und wichtig, die nächsthöheren Vinylenhomologen dieser Reihen, also die p-Dimethylaminophenyl-octa-methinhemicyanine zu synthetisieren, um dann an Hand dieses Materials besser die Gültigkeit dieses erstmals beobachteten Phänomens beurteilen zu können.

Aus Tabelle II ist auch deutlich zu ersehen, daß zwischen der Größe der ersten Vinylenverschiebung und dem Absorptionsmaximum des Anfangsgliedes keine Parallellität besteht. So beträgt beispielsweise der optische Wert des ersten Vinylensprungs in der Benzthiazoliumreihe (5)) 41 m μ , in der γ -Chinoliniumreihe (6)) dagegen nur 23

obwohl das Absorptionsmaximum des Styrylsalzes in der ersteren bei kürzeren Wellen liegt. In großen Zügen gilt aber die Beziehung, daß der Grad und der Umfang der Konvergenz der Größe des ersten Vinylensprungs proportional ist, wobei allerdings keine einfache Proportionalität herrscht. Eine Sonderstellung nehmen die Benzoxazolium- und Flavylumreihe ein, wo trotz großer erster Vinylensprünge nur geringe Konvergenz zu bemerken ist.

b) Vergleich der p-Dimethylaminophenylhemicyanine mit Phenyl-, Anisyl- und Furylhemicyaninen.

In der Tabelle III und III a sind die mit unseren vergleichbaren Phenyl-, Anisyl- und Furylhemicyanine zusammengestellt. Leider sind diese Reihen größtenteils sehr unvollständig, so daß nur in ganz großen Überblicken die diesbezüglichen Betrachtungen angestellt werden können.

Tabelle III

Die Reihen sind nach steigender Bathochromie der Styrylkörper mit der Anisylgruppierung angeordnet.

	R	$-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{R} \bigg]^+ \text{X}^-$					
		n = 1	n = 2	n = 3	n = 4	n = 5	n
1)		-	-	-	-	-	-
		390 ⁴⁶⁾	430 ⁴⁶⁾	-	-	-	-
		393 ⁴⁸⁾	426 ⁴⁸⁾	-	-	-	-
		499	542	581	-	-	-
2)		-	-	-	-	-	-
		403 ⁴⁶⁾	-	-	-	-	-
		410 ⁴⁸⁾	444 ⁴⁸⁾	-	-	-	-
		526	567	575	-	-	-
3)		379 ⁴⁷⁾	417 ⁴⁷⁾	450 ⁴⁷⁾	483 ⁴⁷⁾	-	515
		405 ⁴⁶⁾	442 ⁴⁶⁾	473 ⁴⁶⁾	500 ⁴⁶⁾	524 ⁴⁶⁾	-
		413 ⁴⁹⁾	447 ⁴⁹⁾	-	-	-	-
		524	554	564	-	-	-

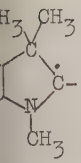
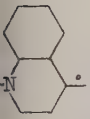
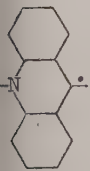
setzung		n = 1	n = 2	n = 3	n = 4	n = 5	n = 6
		-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-
	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$	424 ⁴⁸⁾	-	-	-	-	-
	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	546	610	620	-	-	-
		-	-	-	-	-	-
		415 ⁴⁶⁾	-	-	-	-	-
	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$	426 ⁴⁸⁾	456 ⁴⁸⁾	-	-	-	-
	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	543	566	565	-	-	-
		444 ⁵⁰⁾	478 ⁵⁰⁾	-	-	-	-
		482 ⁴⁶⁾	-	-	-	-	-
	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$	486 ⁴⁸⁾	518 ⁴⁸⁾	-	-	-	-
	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	645	660	654	-	-	-

Tabelle III a

)

	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4	n = 5	n = 6	n = 7
	458 ⁵¹⁾	506 ⁵¹⁾	546 ⁴⁷⁾	585 ⁴⁷⁾	-	652 ⁴⁷⁾	-
	500 ⁴⁶⁾	540 ⁴⁶⁾	575 ⁴⁶⁾	595 ⁴⁶⁾	610 ⁴⁶⁾	620 ⁴⁶⁾	627 ⁴⁶⁾
-C ₆ H ₄ -OCH ₃	506 ⁵¹⁾	552 ⁴⁹⁾	-	-	-	666 ⁴⁹⁾	-
-C ₆ H ₄ -N(CH ₃) ₂	646	707	696	-	-	-	-

Die Reihen sind nach steigender Bathochromie der Styryl
körper mit der Anisylgruppierung angeordnet

- 46) P. Hegersweiler, Diss. Basel (1949).
 47) R. Wizinger u. H. Sontag, Helv.chim.Acta 38, 363 (1950).
 48) P. Kölliker, Diss. Basel (1950).
 49) R. Wizinger u. P. Kölliker, Helv.chim.Acta 38, 372 (1950).
 50) R. Hoz, Diss. Basel (1956).
 51) R. Wizinger u. K. Wagner, Helv.chim.Acta 34, 2290 (1951).
 W. Diltthey u. J. Fischer, Ber. 57, 1654 (1924).

Als erstes fällt ins Auge, daß die Farbstoffe mit dem endständigen p-Dimethylaminophenylrest, wie zu erwarten war, durchwegs bei längeren Wellen absorbieren, als die entsprechenden Farbstoffe der anderen Reihen. So beträgt z. B. der Unterschied in der Absorption bei den unsubstituierten Styrylsalzen und denen mit der Dimethylaminogruppe in der α -Chinoliniumreihe (3)) + 145 m μ , in der Acridiniumreihe + 201 m μ und in der 4,6-Diphenylpyryliumreihe (7)) 188 m μ . Dazwischen liegen die Methine mit den Furyl- und Anisylendgruppen, deren optische Wirkung annähernd gleich ist. Diese Farbsalze sind, soweit Vergleichsmaterial vorliegt, bis zu den Gliedern mit n=5 (Erklärung unten) tiefer farbig als die Phenylmethine, erreichen aber bei weitem nicht die Werte der Verbindungen mit der p-Dimethylaminophenylgruppe.

In allen Reihen ist ausgeprägte Konvergenz zu beobachten, doch ist sie bei weitem am stärksten ausgebildet in denen der p-Dimethylaminophenylhemicyanine. Die Konvergenz nimmt zu in der Reihenfolge der Stärke der endständigen Auxochrome, also über die auxochromfreien Phenylmethine, zu denen mit den Furyl- und Anisylresten als ungefähr gleich wirkenden Endgruppen, um schließlich bei den Farbstoffen mit der p-Dimethylaminophenylgruppe außerordentlich stark in Erscheinung zu treten. Daraus erklärt sich z. B., daß in der Reihe der 4,6-Diphenylpyryliumhemicyanine die Absorption des Phenylhemicyanins mit n=6 (Tabelle III a),

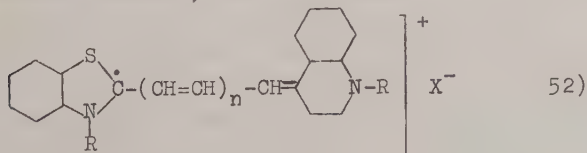
die des entsprechenden Furylhemicyanins überholt hat, obwohl bei den Styrylsalzen dieses Typus der Farbstoff mit der Furylgruppe um 42 m μ bathochromer absorbiert als der mit der Phenylgruppe. Leider ist die Reihe 7) die einzige relativ voll ausgebaute, so daß über die diesbezüglichen Verhältnisse in den anderen nichts ausgesagt werden kann. Es erscheint aber nicht ganz unwahrscheinlich, daß auch innerhalb dieser Reihen auf Grund der verschieden starken Konvergenz, von einer gewissen Kettenlänge an derartige Befunde sich einstellen könnten, zumal in Reihe 3) Anzeichen darauf hindeuten.

Nach diesen mehr qualitativen Betrachtungen, wollen wir im folgenden Kapitel etwas näher auf die doch ziemlich überraschenden Befunde bezüglich des Ausmaßes der Konvergenz bei den p-Dimethylaminophenylhemicyaninen und den damit verbundenen Folgerungen, die sich daraus für eine Deutung des molekularen Zustandes solcher Körper ergeben, eingehen.

2.) Über die Mittelwertsregel unter besonderer
Berücksichtigung der p-Dimethylaminophenyl-
hemicyanine

Bei symmetrischen Cyaninen beträgt die bathochrome Wirkung einer Vinylengruppe, wie bereits in der Einleitung erwähnt, in der Regel rund 100 mμ. Da dieser Betrag, soweit wir heute wissen, unabhängig von der Kettenlänge konstant bleibt, kann man also die Lage der Absorptionsmaxima der höheren Glieder einer homologen Reihe abschätzen, wenn das Absorptionsmaximum des Monomethins bekannt ist.

Es wäre nun naheliegend zu vermuten, daß bei unsymmetrischen Cyaninen das Absorptionsmaximum in der Mitte zwischen denjenigen der beiden symmetrischen Cyaninen liegt, d. h. daß das $\lambda_{\max}$ durch das arithmetische Mittel aus den beiden symmetrischen Cyaninen gegeben wäre. Der bathochrome Effekt müßte dann wiederum etwa 100 mμ sein. Für eine Anzahl unsymmetrischer Cyanine ist dies auch tatsächlich der Fall, wie z. B. für:

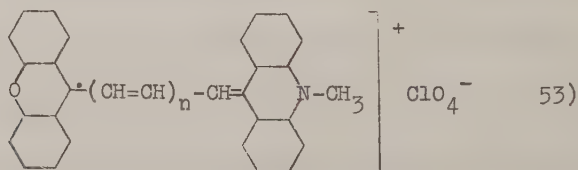


52) B. N. Beilenson, N. J. Fisher and F. M. Hamer, Proc. Roy. Soc. (London) A, 163, 138 (1937).

Anzahl Vinylengr. (n)	0	1	2
Abs. max. gefunden	502	630	728
Abs. max. berechnet	507	631	731

Wie die Gegenüberstellung zeigt, stimmen die arithmetischen Mittel recht gut mit den experimentell gefundenen Werten überein.

Bei vielen unsymmetrischen Cyaninen stellt man jedoch fest, daß der gefundene Wert für das $\lambda_{\max}$ bei bedeutend kürzeren Wellenlängen liegt als der berechnete. Es kommt sogar vor, daß ein unsymmetrisches Cyanin bei noch kürzeren Wellen absorbiert, als das weniger tieffarbige der beiden symmetrischen Cyanine, z. B. :



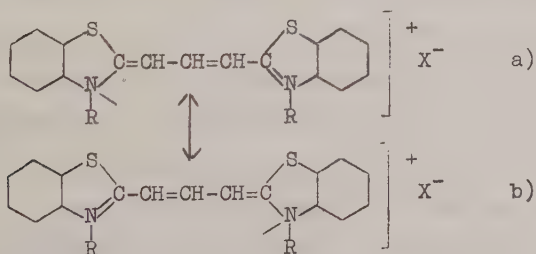
Anzahl Vinylengr. (n)	0	1
sym. Xanthylomethin	648 m μ	703 m μ
sym. Acridinomethin	680 m μ	805 m μ
gefundener Wert	502 m μ	570 m μ
Abweichung vom Mittelwert	-162 m μ	-184 m μ

53) U. Arni, Diss. Basel (1956).

Die Differenz zwischen gefundenem und berechnetem Wert bezeichnet man kurz als die Abweichung oder die Deviation des $\lambda_{\max}$. Man hat ferner beobachtet, daß bei den meisten unsymmetrischen Cyaninen die Abweichung des $\lambda_{\max}$ mit wachsender Kettenlänge zunimmt, daß also Konvergenz (siehe vorhergehendes Kapitel) auftritt. Über die Lage der Absorptionsmaxima der höheren Glieder einer solchen Reihe, läßt sich also nichts voraussagen.

L. G. S. Brooker ⁵⁴⁾ hat bei der Untersuchung eines umfangreichen Materials gezeigt, daß die Abweichung vom arithmetischen Mittel umso größer ist, je unterschiedlicher die Elektronenaffinität, d. h. der basische Charakter der Endgruppen eines unsymmetrischen Cyanins ist.

Bei symmetrischen Cyaninen sind die beiden elektromeren Grenzformen identisch:



Im mesomeren Zwischenzustand ist die Verteilung der Elektronendichte vollkommen symmetrisch. (Außer den beiden obigen Imonium - Grenzstrukturen sind noch eine Anzahl anderer formulierbar (Carbeniumstrukturen), die aber der

Einfachheit halber weggelassen wurden). Die Endgruppen sind identisch, also müssen auch ihre Elektronenaffinitäten dieselben sein. Die Strukturen a) und b) sind energetisch gleichwertig und es besteht eine maximale Elektronenbeweglichkeit über alle denkbaren Extremzustände hinweg.

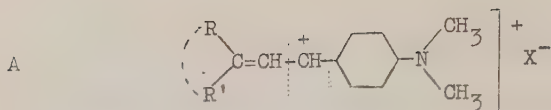
Bei unsymmetrischen Cyaninen ist eine Identität der Grenzstrukturen naturgemäß nicht vorhanden. Es kann aber dennoch in der Methinkette eine nahezu vollkommene Ladungsresonanz (symmetrischer mesomerer Zwischenzustand) bestehen, wenn trotz der strukturellen Verschiedenheit der Endgruppen deren Elektronenaffinitäten dieselben sind. ~~das Abs.-max. in der Mitte zwischen denjenigen~~
In diesem Fall liegt der entsprechenden symmetrischen Cyanine, und auch die Konstanz der Vinylensprünge innerhalb einer homologen Reihe bleibt erhalten. Die absolute Lage des Absorptionsmaximums ist aber immer abhängig von der besonderen Art der Endgruppen.

Besitzen die Endgruppen aber verschiedene Elektronenaffinitäten, so wird von den beiden Extremstrukturen, die eine stabiler sein als die andere, wodurch die Ladungsresonanz und damit die Elektronenbeweglichkeit je nach dem Grade ihrer Basizitätsdifferenz unvollkommener wird. Die mesomere Entartung, wie sie sich in einem symmetrischen Cyanin in der vollkommenen Identität der Extremzu-

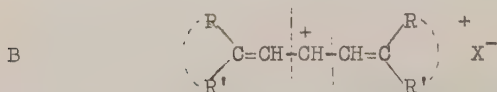
54) L. G. S. Brooker, *Frontiers in Chemistry*, Vol. 3, 63 (1945).

stände manifestiert, nimmt in einem unsymmetrischen Cyanin in dem Maße der Basizitätsdifferenz der beiden Endgruppen ab, zugunsten einer energetisch bevorzugten, also stabileren Form, in der die positive Ladung als überwiegend im Bereich der basischeren Endgruppe befindlich zu denken ist. Durch diese einseitig bevorzugte Ausbildung z. B. einer Imoniumgrenzstruktur, wird zwar die energetische Lage des Grundzustandes weniger gesenkt als in einem symmetrischen Cyanin, aber relativ dazu noch weniger die der Anregungszustände. Die Energiedifferenz zwischen Grund- und angeregtem Zustand wird größer, was eine kürzerwellige Absorption zur Folge hat (siehe auch die Seiten 9, 10 11 u. 12). Der Effekt nimmt mit der Verlängerung der Methylkette sukzessive zu.

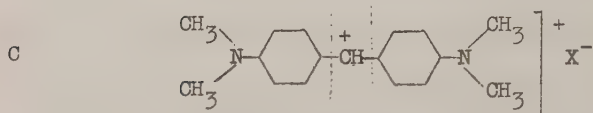
Die Hemicyanine A gehören zu den unsymmetrischen Cyaninen. Man kann sie auffassen als Mischtypen einmal des symmetrischen Trimethins B und des Michler'schen Hydrolblaus C, und zum andern des Monomethins D und des Vinylhomologen des Michler'schen Hydrolblaus E.



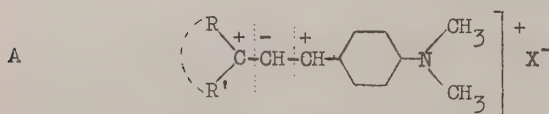
Zweite Carbeniumextremformel



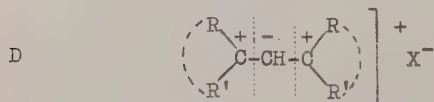
Trimethin in der Mesocarbeniumextremformel



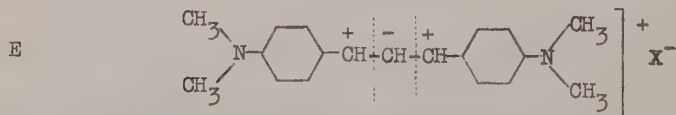
Michler's Hydrolblau



Tripolare Grenzform



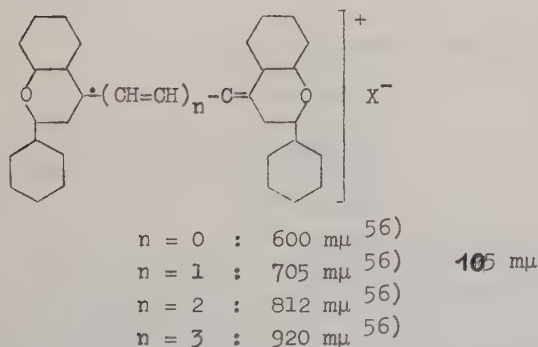
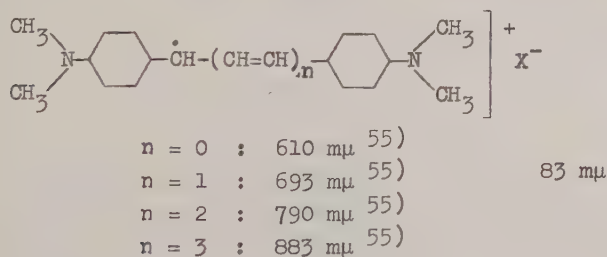
Monomethin in der aufpolarisierten Form



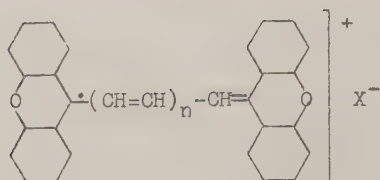
Aufpolarisierte Form des Vinylenhomologen
des Michler'schen Hydrolblaus

Für die längerkettigen, also die Tetra- und Hexamethin-hemicyanine gilt dasselbe, nur daß sie als Mischtypen der entsprechenden höheren symmetrischen Cyanine und Vinylen-homologen des Michler'schen Hydrolblaus zu sehen sind.

Bevor wir nun zur Berechnung der Abweichungen von der Mittelwertsregel bei unseren Hemicyaninen kommen, seien hier noch die spektralen Daten des zur Berechnung nötigen Michler'schen Hydrolblaus und seiner Vinylenhomologen so- wie der symmetrischen Cyanine zusammengestellt.

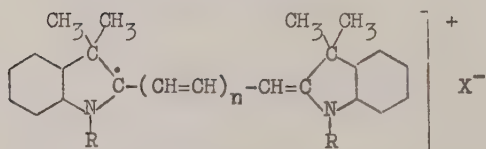


55) H. Schmidt und R. Wizinger, Ann. 623, 204 (1959).
 56) R. Wizinger und H. v. Tobel, Helv. chim. Acta 40, 1305 (1957).



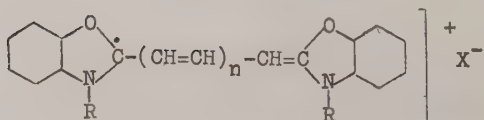
$n = 0$	:	648 mμ	57)
$n = 1$	:	705 mμ	58)
$n = 2$	:	785 mμ	58)
$n = 3$	:	865 mμ	58)

57 mμ



$n = 0$	:	434 mμ	59)60)
$n = 1$	:	545 mμ	61)62)
$n = 2$	:	642 mμ	63)60)
$n = 3$	:	746 mμ	64)60)

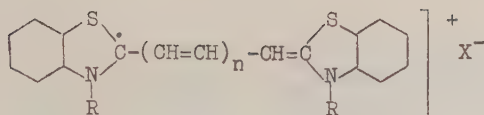
111 mμ



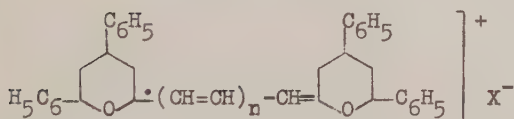
$n = 0$	:	370 mμ	65)
$n = 1$	:	485 mμ	61)62)
$n = 2$	:	580 mμ	61)
$n = 3$	:	683 mμ	66)

115 mμ

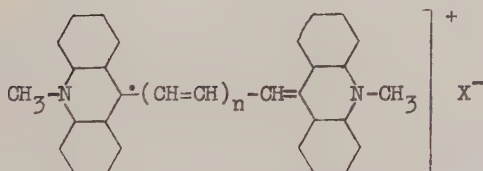
- 57) R. Wizinger und G. Renkhoff, *Helv. chim. Acta* 24, 369 (1941).
 58) R. Wizinger und U. Arni, *Ber.* 92, 2309 (1959).
 59) R. Kuhn, A. Winterstein und G. Basler, *Ber.* 63, 3176 (1930).



n = 0	:	423 mμ	67)61)	
n = 1	:	557 mμ	68)61)	134 mμ
n = 2	:	654 mμ	60)61)	
n = 3	:	763 mμ	60)64)	

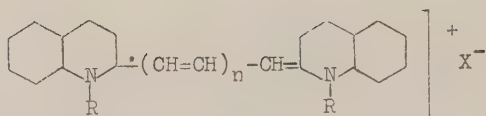


n = 0	:	663 mμ	69)	
n = 1	:	810 mμ	69)	147 mμ



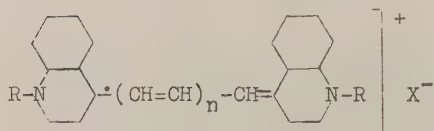
n = 0	:	680 mμ	70)	
n = 1	:	805 mμ	70)	125 mμ
n = 2	:	910 mμ	70)	
n = 3	:	1020 mμ	71)	

-
- 60) R. Wizinger und L. Soder, Privatmitteilung.
 61) N. J. Fisher und F. M. Hamer, Proc. Roy. Soc. (London), A, 154, 703 (1936).
 62) F. M. Hamer, J. chem. Soc. 123, 246 (1923).
 63) T. Ogata und T. Shiosaki, Bull. Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo), 13, 511 (1934).
 64) N. J. Fisher, und F. M. Hamer, J. chem. Soc. (1933), 189.
 65) N. J. Fisher und F. M. Hamer, J. chem. Soc. (1934), 962.
 66) G. H. Keyes und Eastman Kodak Co., U.S. Pat. 2251286 (1941).



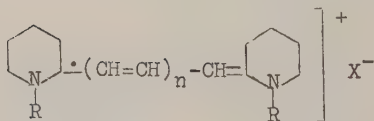
n = 0	:	525 mμ	72)64)
n = 1	:	605 mμ	62)61)
n = 2	:	708 mμ	61)63)
n = 3	:	810 mμ	61)64)

80 mμ



n = 0	:	590 mμ	73)
n = 1	:	704 mμ	74)61)
n = 2	:	810 mμ	61)
n = 3	:	932 mμ	61)63)

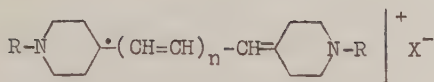
114 mμ



n = 0	:	455 mμ	75)
n = 1	:	565 mμ	76)
n = 2	:	648 mμ	63)
n = 3	:	756 mμ	63)

110 mμ

-
- 67) W. H. Mills, J. chem. Soc., 117, 455 (1920).
 68) W. H. Mills, J. chem. Soc. 121, 455 (1922).
 69) O. Riester, Diss. Bonn (1937).
 70) R. Hoz, Diss. Basel (1956).
 71) R. Wizinger und R. Hoz, Privatmitteilung.
 72) F. M. Hamer, J. chem. Soc. (1928), 206.
 73) O. Bloch und F. M. Hamer, J. chem. Soc. (1928), 206.

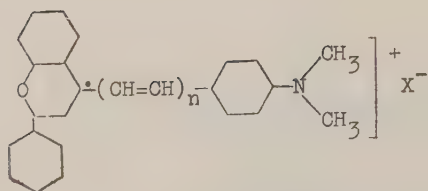


n = 0	:	503 mμ	77)
n = 1	:	600 mμ	76)
n = 2	:	705 mμ	63)
n = 3	:	815 mμ	63)

97 mμ

Es seien nun als Beispiel die Mittelwerte und die Abweichungen davon für eine Hemicyaninreihe, sowohl nach Methode a), als auch nach Methode b) in extenso berechnet.

-
- 74) W.H. Mills und W. T. K. Braunholtz, J. chem. Soc. 123, 2804 (1923).
 75) L. G. S. Brooker, und G. H. Keyes, J. Amer. chem. Soc. 57, 2488 (1935).
 76) E. Rosenhauer und F. Barlet, Ber. 62, 2724 (1929).
 77) R. H. Sprague und L. G. S. Brooker, J. Amer. chem. Soc. 59, 2697 (1937).



$\lambda_{\max}$ exp.	$n = 1$	:	680 m μ
	$n = 2$		746 m μ
	$n = 3$		805 m μ

Methode a)

Symmetrisches Trimethin705 m μ

Michler's Hydrolblau610 m μ

Berechneter Mittelwert1315/2 = 657 m μ

Mittelwert - $\lambda_{\max}$ Hemicyanin = +23 m μ

Symmetrisches Pentamethin812 m μ

Vinylenhomologes des

Michler'schen Hydrolblaus693 m μ

Berechneter Mittelwert1505/2 = 752 m μ

Mittelwert - $\lambda_{\max}$ Tetramethinhemicyanin = - 6 m μ

Symmetrisches Heptamethin920 m μ

Divinylenhomologes des :

Michler'schen Hydrolblaus790 m μ

Berechneter Mittelwert1710/2 = 855 m μ

Mittelwert - $\lambda_{\max}$ Hexamethinhemicyanin = -50 m μ

Methode b)

Symmetrisches Monomethin600 m μ

Vinylenhomologes des

Michler'schen Hydrolblaus693 m μ

Berechneter Mittelwert1293/2 = 647 m μ

Mittelwert - $\lambda_{\max}$ Hemicyanin = +33 m μ

Symmetrisches Trimethin705 m μ

Divinylenhomologes des

Michler'schen Hydrolblaus790 m μ

Berechneter Mittelwert1495/2 = 747 m μ

Mittelwert - $\lambda_{\max}$ Tetramethinhemicyanin = - 1 m μ

Symmetrisches Pentamethin812 m μ

Trivinylenhomologes des

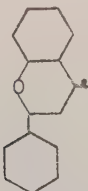
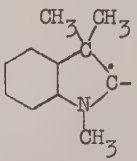
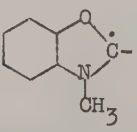
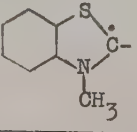
Michler'schen Hydrolblaus883 m μ

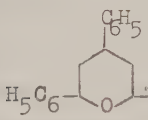
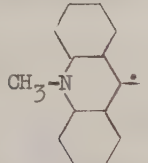
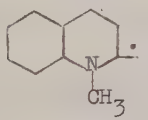
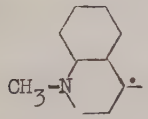
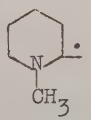
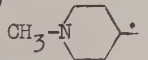
Berechneter Mittelwert1695/2 = 847 m μ

Mittelwert - $\lambda_{\max}$ Hexamethinhemicyanin = -42 m μ

Nach diesen beiden Methoden (a) und (b) wurden nun
alle Hemicyanine berechnet und die Werte ihrer Abwei-
chungen in Tabelle IV zusammengestellt.

Tabelle IV

		$-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \left] + \text{ClO}_4^- \right.$					
		n = 1		n = 2		n = 3	
		a)	b)	a)	b)	a)	b)
1)		+23	+33	-6	-1	-50	-42
2)		-29	-12	-57	-56	-148	-143
3)		-29	-42	-61	-70	-142	-148
4)		-48	-33	-95	-95	-156	-153
5)		-58	-32	-107	-107	-202	-194

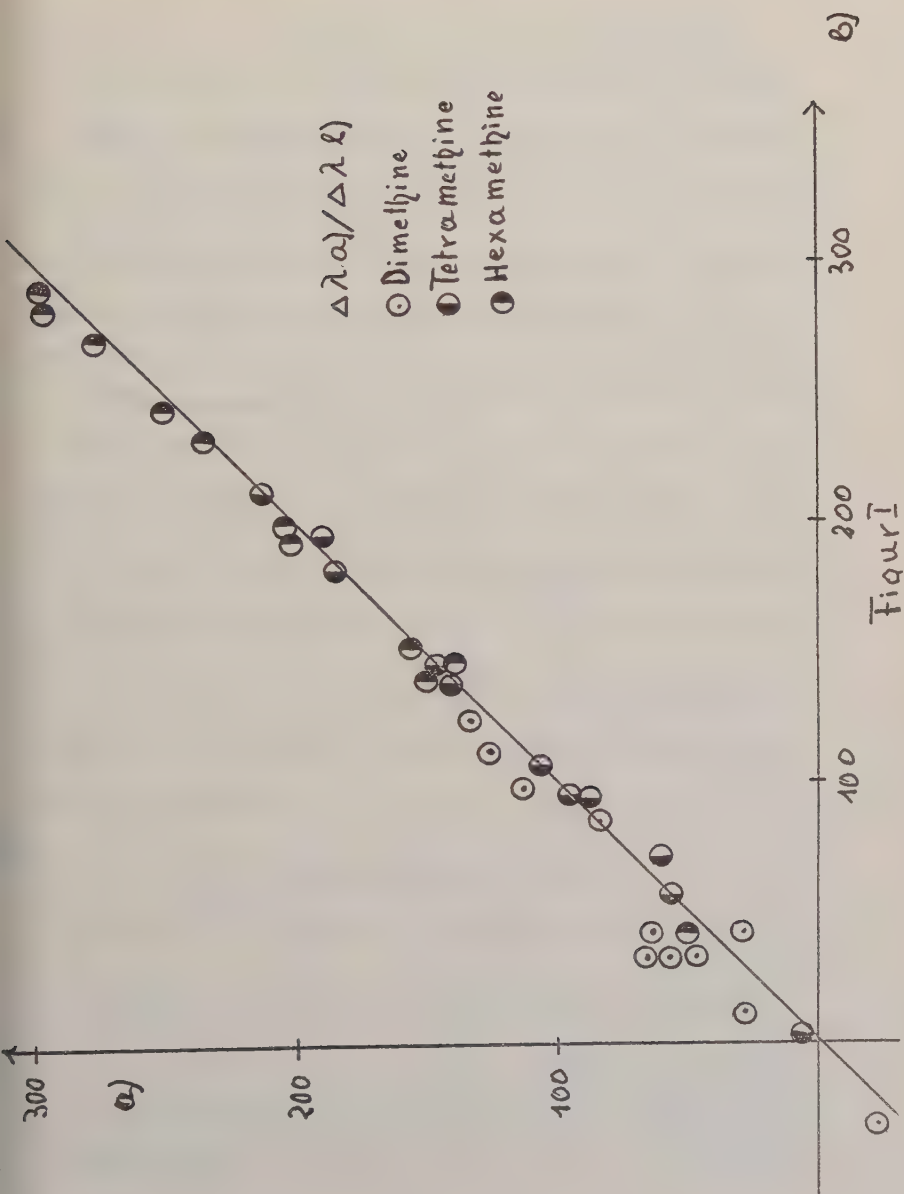
Fortsetzung	n = 1		n = 2		n = 3	
	a)	b)	a)	b)	a)	b)
6) 	-64	-32	*)	*)	*)	*)
7) 	-63	-42	-142	-138	-251	-243
8) 	-84	-85	-146	-144	-236	-232
9) 	-114	-99	-186	-181	-296	-282
10) 	-126	-112	-191	-195	-277	-270
11) 	-133	-126	-213	-212	-299	-286

*) Diese Werte wurden unter Annahme eines Absorptionsmaximums von 910 und 1010 mμ für die leider nicht bekannten sym. Perylopenta- bzw. -heptamethincyanine errechnet.

In Tabelle IV sind die einzelnen Reihen der Hemicyanine nach zunehmender Größe der Deviationen der entsprechenden Styrylsalze angeordnet, und zwar nach Methode a) berechnet. Die Abweichungen der Tetramethinhemicyanine nehmen in derselben Reihenfolge zu, eine kleine Unregelmäßigkeit ausgenommen; die Reihen 5) und 6) müßten hier gerade umgekehrt angeordnet werden. Auch bei den Hexamethinhemicyaninen ist diese Reihenfolge im Großen und Ganzen gewahrt, nur daß hier ganz geringfügige Differenzen zwischen den Reihen 2) und 3), 7) und 8), sowie 9) und 10) auftreten, so daß diese Paare umgekehrt in der Tabelle erscheinen sollten.

Die Abweichungen variieren bei den Styrylfarbstoffen zwischen + 23 mμ und -133 mμ, bei den Tetramethinhemicyaninen zwischen -6mμ und -213 mμ, sowie zwischen -50mμ und -299 mμ bei den Hexamethinhemicyaninen (alles nach Methode a)).

Beim Vergleich der Deviationen, nach den Methoden a) und b), sehen wir, daß bei den höheren Gliedern kaum nennenswerte Unterschiede auftreten; bei den Styrylsalzen allerdings differieren die betreffenden Werte aber doch in augenscheinlicher Weise. Dies ist sehr gut aus der Figur I ersichtlich, wo die Abweichungen nach Methode a) gegen jene nach Methode b) aufgetragen sind. Die Tetra- und Hexamethinfarbstoffe liegen sehr schön auf einer Geraden, während die Styrylsalze ziemlich streuen.



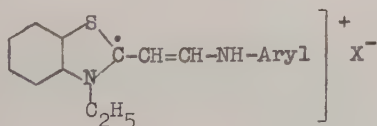
Die Abweichungen bei den Farbstoffen mit $n=1$ nach Methode b) berechnet, also aus den Mittelwerten der entsprechenden symmetrischen Monomethine und des Vinylenhomologen des Michler'schen Hydrolblaus, sind mit 2 Ausnahmen, ganz deutlich kleiner, als die nach Methode a) erhaltenen. Das liegt nun aber daran, daß hier die symmetrischen Monomethine mit einem "zu niedrigen" Wert für ihre Absorptionsmaxima in die Rechnung eingehen und demgemäß auch die darauf basierenden Deviationen weniger groß ausfallen. Es ist ja bekannt, daß bei den meisten symmetrischen Cyaninen der erste Vinylensprung mehr als 100 m μ ausmacht, um dann bei weiterer Verlängerung der Polymethinkette sich auf diesen durchschnittlichen Betrag einzustellen. Die symmetrischen Monomethine absorbieren also "zu kurz" bzw. die Trimethine "zu lang" in Bezug auf die Monomethine. Es wird dies z. Teil ziemlich großzügig auf sterische Effekte zurückgeführt, was aber nicht ganz plausibel erscheint, da ja bei symmetrischen Cyaninen, nach gut begründeter Ansicht, sterische Hinderung eine bathochrome Verschiebung hervorrufen müßte. Und wenn durch zur Verknüpfungsstelle ortho-ständige Substituenten sterische Hinderung eintreten sollte, so doch am ehesten bei den Monomethinen, wo die beiden Endglieder sehr nahe beieinander liegen.

Die größten Unterschiede in den Beträgen der Abweichung treten nun naturgemäß dort auf, wo die Vinylen-

sprünge der betreffenden symmetrischen Cyanine (siehe Zusammenstellung der Daten der symmetrischen Cyanine) am größten sind, nämlich in den Reihen 5) und 6). Umgekehrt sehen wir, daß dort wo die Vinylensprünge der symmetrischen Cyanine "zuklein" sind, die nach Methode a) gefundenen Abweichungen kleiner sind, als die nach Methode b) errechneten; dies ist der Fall in den Reihen 3) und 8), wo die Vinylensprünge der der Rechnung zu Grunde liegenden symmetrischen Cyanine "nur" 57 bzw. 80 m μ betragen.

Aus dem für die Abweichungen postulierten Rahmen fallen die nach beiden Rechenschemata erhaltenen positiven Abweichungen beim p-Dimethylaminostyrylfarbstoff der Flavylumreihe (1)) von +23 m μ nach a) und +33 m μ nach b).

Abweichungen dieser Art wurden erstmals von J. Nys und A. van Dormael ⁷⁸⁾ bei Verbindungen folgenden Typs festgestellt:

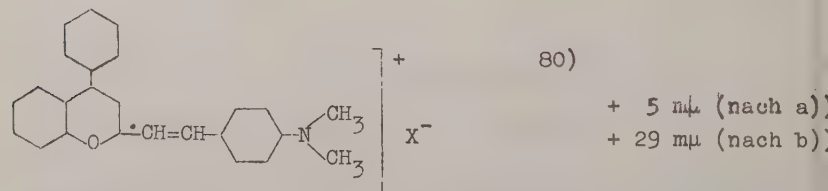
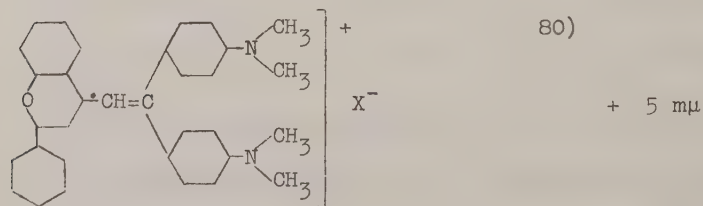
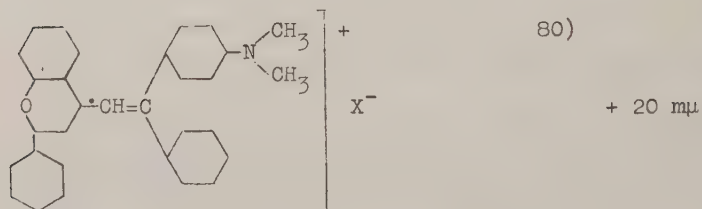
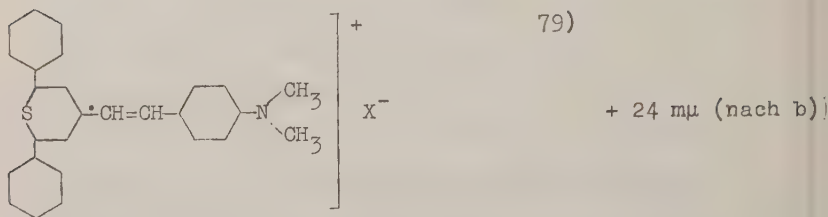


Die Maxima liegen hier etwa 8 bis 15 m μ über dem berechneten Mittelwert.

In der Folge wurden dann eine ganze Anzahl derartig

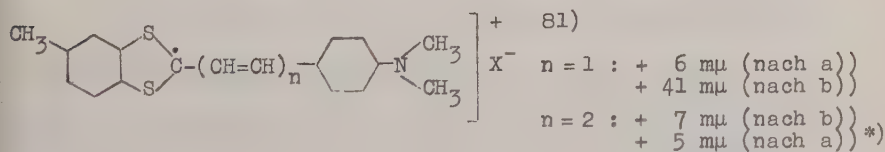
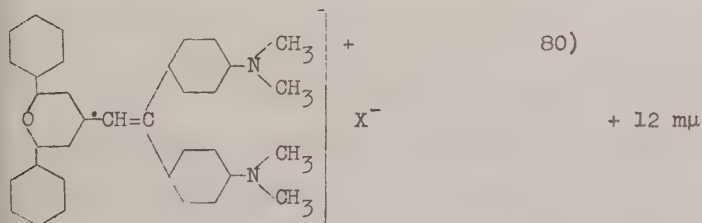
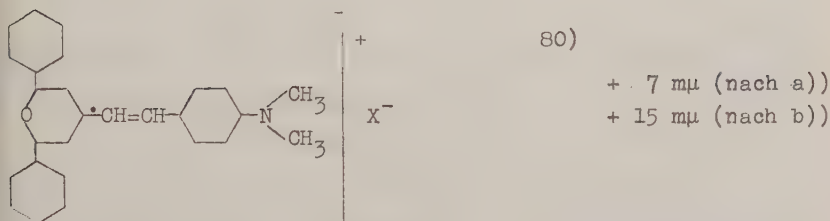
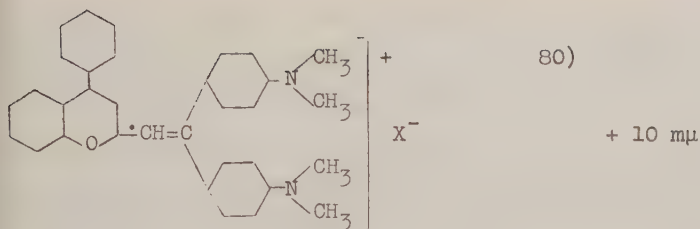
⁷⁸⁾ J. Nys und A. van Dormael, Bull. Soc. Chim. Belg. 65, 809 (1956).

überraschender Deviationen bekannt:



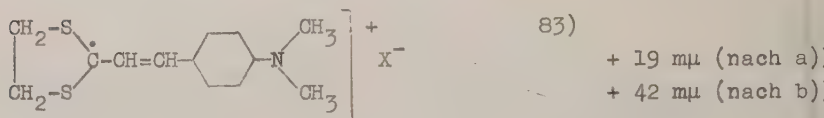
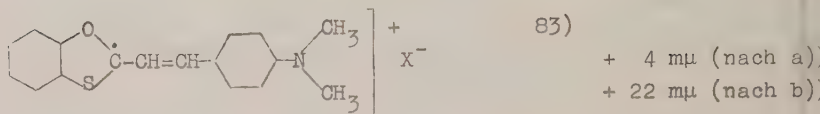
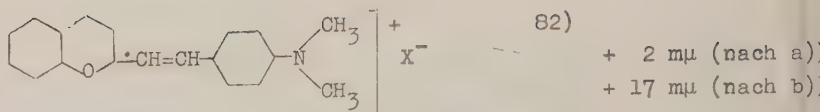
79) R. Hahn, Diss. Basel (1958).

80) K. H. Henkel, Diss. Basel (1959).



81) R. Wizinger und L. Soder, *Helv. chim. Acta* 42, 1779 (1959).

*) Unter Annahme eines Absorptionsmaximums von 767 mμ für das symmetrische Heptamethincyanin.



J. Nys und A. van Dormael nahmen als Grund der positiven Abweichungen eine zu "kurzwellige" Absorption der Monomethine an, denen sie eine besondere zusätzliche Stabilisierung durch Ausbildung tripolarer Strukturen zuschrieben. Ein ungefähres Maß für die Größe der positiven Abweichung sahen sie in der Größe des Vinylensprunges zwischen symmetrischem Mono- und Trimethin gegeben. Diese Ausnahme ist allerdings mit dem Tatsachenmaterial, wie es jetzt vorliegt, nicht in Einklang zu bringen. Ganz sicher geht der Wert der "zu geringen" Absorption der Monomethine nach Methode b) derart in die Rechnung ein, daß eine zu hohe positive Abweichung resultiert. Bei der Berechnung unter Bezugnahme auf das Trimethin, Methode a),

82) H. Kling, Diss. Basel (1960).

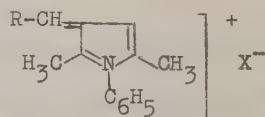
83) R. Wizinger und D. Dürr, *Helv. chim. Acta* 46, 2167 (1963).

sollte dann aber die Störung behoben sein. Daß dem nicht so ist, sehen wir bei einem Blick auf das oben zusammengestellte Material; auch nach Methode a) ergeben sich ganz beträchtliche positive Deviationen. Die größte nach Methode a) erhaltene (+23 m μ) ist sogar dort festzustellen, wo der Vinylensprung zwischen symmetrischen Mono- und Trimethin ganz "normal" ist, nämlich in der Flavylumreihe. Daß die Größe des Vinylensprungs nicht allein für eine positive Abweichung verantwortlich ist, geht auch sehr deutlich aus den Werten in der 4,6 -Diphenylpyryliumreihe (6)) hervor. Wir beobachten dort nach beiden Methoden beachtliche negative Abweichungen, obwohl der Vinylensprung 147 m μ beträgt, das Monomethin also relativ viel zu kurzwellig absorbiert. Es verbirgt sich hinter dem Phänomen dieser positiven Abweichungen ein Problem, dessen Deutung bis anhin noch aussteht. In manchen Fällen wird es noch auf Grund der "zuniedrigen" Absorptionen der entsprechenden Monomethine zusätzlich verschleiert, da diese Werte derart in die Rechnung eingehen, daß sie den wirklichen Effekt überlagern

Als allgemeines Kriterium läßt sich nach dem vorliegenden Vergleichsmaterial festhalten, daß dann positive Abweichungen auftreten können, wenn nur sehr schwache Konvergenz in den diesbezüglichen Reihen unsymmetrischer Cyanine vorliegt (siehe Flavylum- und Dithiliumhemicyanine).

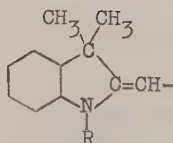
Um den Zusammenhang zwischen Basizität und Abweichung vom arithmetischen Mittel zu studieren, ordnete L. G. S. Brooker die Glieder einiger Reihen unsymmetrischer Cyanine nach der Größe der Abweichung des $\lambda_{\max}$ ⁸⁴⁾. In jeder dieser Reihen bleibt die eine Endgruppe dieselbe, während die andere variiert wird. Er kombinierte den 2,5-Dimethyl-1-phenyl-pyrrol-Ring mit verschiedenen heterocyclischen Ringsystemen zu folgenden unsymmetrischen Methinen. Die Reihenfolge nach zunehmender negativer Abweichung vom arithmetischen Mittel ist folgende:

Allgemeine Konstitution:

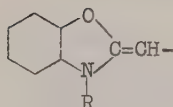


R =

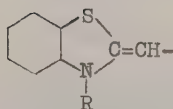
Abweichung des $\lambda_{\max}$.



26 mμ

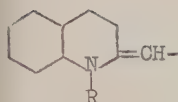


34 mμ

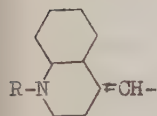


37 mμ

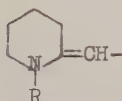
84) L. G. S. Brooker, Rev. mod. Phys. 14, 275 (1942).



52 mμ



73 mμ



79 mμ

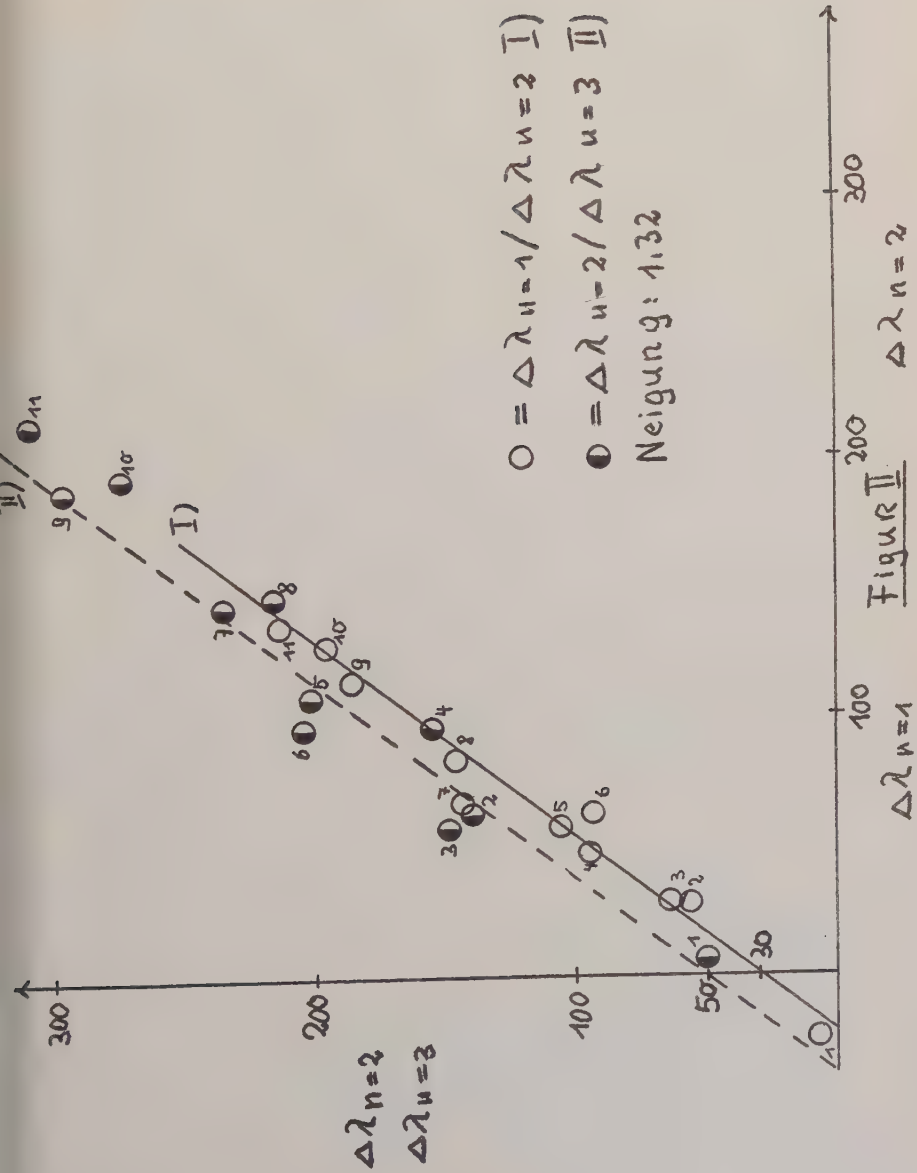


85 mμ

Brooker hat für seine Untersuchungen ausschließlich Cyanine verwandt, die als Auxochrome heterocyclisch gebundenen Stickstoff in der variierten Endgruppe enthalten. Unsere Hemicyanine stimmen, soweit sie mit den in der Brooker'schen Reihen aufgeführten Endgruppen verglichen werden können, genau mit diesen in der Reihenfolge zunehmender Abweichungen, und also auch zunehmender Basizität, überein. Wir haben damit ein Maß der relativen Basizität der anderen heterocyclischen Kerne, die bei Brooker nicht berücksichtigt sind. So kommt das Flavyliumsystem ganz an den Anfang der Reihe; das Xanthyliumsystem steht zwischen den Indoleninium-und Benzoxazoliumkernen; die 4,6-Diphenylpyrylium-und Acridiniumsyste-

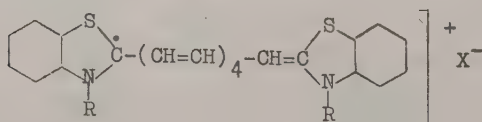
wiederum, kommen in der angeführten Reihenfolge zwischen die Benzthiazolium- und α -Chinoliniumkerne zu stehen (siehe Tabelle IV).

Wie bereits angedeutet, nehmen die Abweichungen in den einzelnen Reihen mit der Länge der Polymethinkette zu. Es ist so, daß $\Delta\lambda_{\max n=1}$ kleiner ist als $\Delta\lambda_{\max n=2}$ und dieses wiederum kleiner als $\Delta\lambda_{\max n=3}$. In Figur II sind die Abweichungen der Hemicyanine mit $n=1$ gegen die mit $n=2$ aufgetragen, und ebenso die von $n=2$ gegen jene mit $n=3$. Wir sehen, daß die Relationen beinahe linear sind, das soll heißen, daß nicht allzu große Streuungen auftreten. Die beiden Geraden haben eine Neigung von ca. 1,32 und schneiden die Ordinate bei ungefähr 30 m μ (Gerade I) und bei 50 m μ (Gerade II). Es ist ersichtlich, daß die Absorptionen einem gewissen Schema folgen: Wenn die Deviation für ein kürzerkettiges Hemicyanin bekannt ist, kann die Abweichung für das nächsthöhere Vinyloge mit einer hinreichenden Genauigkeit berechnet werden. Es gilt nämlich, wie aus Figur II ersichtlich, in großen Zügen die Beziehung: $\Delta\lambda_{n=2} = 30 \text{ m}\mu + 1,32 \cdot \Delta\lambda_{n=1}$; für das nächsthöhere Hemicyanin gilt entsprechend: $\Delta\lambda_{n=3} = 50 \text{ m}\mu + 1,32 \cdot \Delta\lambda_{n=2}$. Diese Beziehungen sind nun keineswegs ganz exakte Ausdrücke; sie geben vielmehr nur das ungefähre Maß der zu erwartenden Abweichungen wieder, was ja auch aus den nicht zu übersehenden Streuungen, die in Figur II auftreten, offensichtlich



lich wird. Was aber damit aufgezeigt werden kann, ist der Trend und die Größenordnungsmäßige Voraussage der Abweichungen bei weiterer Verlängerung der Polymethinkette, beispielsweise bei den noch nicht realisierten Octamethinhemicyaninen. Voraussetzung ist allerdings, daß kein Sprung in den oben herausgestellten Beziehungen eintritt, die Progression also ungefähr in dem gleichen Maße, wie gezeigt, weiterläuft. In diesem Falle wären dann bei den Octamethinhemicyaninen Abweichungen bis zu ungefähr -450 mμ vom arithmetischen Mittel der Muttersubstanzen zu erwarten. Damit kann nun aber auch gezeigt werden, daß in beinahe allen Reihen beim Übergang zu den Octamethinfarbsalzen negative Vinylensprünge auftreten müßten, denn aus den zunehmenden Deviationen geht hervor, daß diese dann den Zuwachs der Vinylensprünge bei Kettenverlängerung "überholen" müßten. Das würde aber, anders ausgedrückt, bedeuten, daß die meisten Octamethinhemicyanine kürzerwellig absorbierten als die entsprechenden Hexamethinhemicyanine. An einem willkürlich aus unseren Reihen herausgegriffenen Beispiel soll dies näher erläutert werden:

Das symmetrische Benzthiazolononamethincyanin.



hat ein Absorptionsmaximum von $\sim 865 \text{ m}\mu$. Das arithmetische Mittel aus diesem und dem Trivinylhomologen des Michler'schen Hydrolblaus ist $874 \text{ m}\mu$. Die Abweichung für das entsprechende Octamethinhemicyanin, berechnet nach obiger Formel ($\Delta\lambda_{n=4} = \sim 50 \text{ m}\mu + 1,32 \cdot \Delta\lambda_{n=3} = \sim 50 \text{ m}\mu + 1,32 \cdot 202$) würde $\sim 316 \text{ m}\mu$ betragen. Dieser Betrag vom arithmetischen Mittel abgezogen, ergäbe das Absorptionsmaximum des Octamethinhemicyanins, nämlich $874 \text{ m}\mu - 310 \text{ m}\mu = \sim 558 \text{ m}\mu$. Das Hexamethinhemicyanin absorbiert aber bereits bei $575 \text{ m}\mu$, so daß bei Kettenverlängerung zum nächsthöheren Vinylomen ein negativer Vinylensprung von $- 17 \text{ m}\mu$ resultierte.

Dazu sei noch einmal betont, daß es sich hier nicht um absolut exakte Werte handelt, sondern nur um eine grob umrissene Tendenz, und auch das nur unter der Voraussetzung, daß die aufgezeigte Progression der Abweichungen kontinuierlich zunimmt und nicht auf Grund eines entgegen wirkenden Effektes eine Störung eintritt.

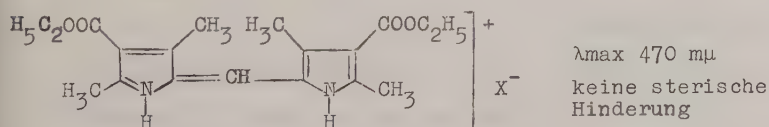
3.) Über einige sterische Aspekte

Außer der Lage der Absorptionsbanden, die durch die Anregungsenergien der zugehörigen Elektronenübergänge bestimmt wird, hat die Theorie der Elektronenspektren auch die außerordentlich unterschiedlichen Absorptionsintensitäten zu erklären, die ein Maß für die Wahrscheinlichkeit sind, mit der die betreffenden Übergänge erfolgen. Die Möglichkeit zur Lichtabsorption durch Übergänge zwischen zwei Elektronenzuständen verschiedener Energie hängt davon ab, ob unter dem Einfluß der elektromagnetischen Strahlung die Elektronenverteilung des Grundzustandes in die des angeregten Zustandes übergeführt werden kann. Zu dieser Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld des Lichtes ist es erforderlich, daß bei der Anregung eine Änderung der Ladungsverteilung erfolgt, die durch das sog. Übergangsmoment angegeben wird. Dem Quadrat dieses Übergangsmomentes ist die Absorptionsintensität proportional. Daß die maximal möglichen Absorptionsintensitäten mit der Größe des absorbierenden Konjugationssystems zunehmen müssen, folgt aus einer verhältnismäßig einfachen Überlegung, die davon ausgeht, daß Licht ja nur dann absorbiert werden kann, wenn das Photon das absorbierende Elektronensystem trifft. Wie E. A. Braude ⁸⁵⁾ gezeigt hat, besteht daher

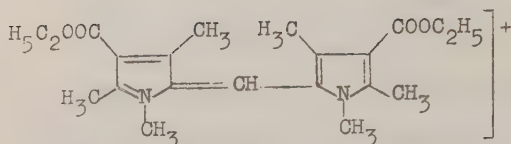
85) E. A. Braude, J. chem. Soc. (1950), 379.

eine direkte Proportionalität zwischen den geometrischen Dimensionen des molekularen "Zielgebietes" und der Absorptionsintensität, die darüber hinaus natürlich noch von der oben erwähnten spezifischen Übergangswahrscheinlichkeit des betreffenden Elektronenübergangs abhängt. Bereits 1939 hatte T. Förster ausgehend von theoretischen Überlegungen darauf hingewiesen, daß die starken Intensitätsunterschiede, wie sie bei vielen stereoisomeren Körpern auftreten, aus der Abhängigkeit der Übergangsmomente von der verschiedenen räumlichen Konfiguration dieser Verbindungen resultieren ⁸⁶⁾.

Erstmals wurde im Jahre 1941 von G. Scheibe ⁸⁷⁾ bei der Erörterung der sterischen Verhältnisse bei Chinolinfarbstoffen und im Jahre 1942 von K. J. Brunings und A. H. Corwin ⁸⁸⁾ bei Pyrrolocyaninen die Beobachtung gemacht, daß sterische Hinderung bei symmetrischen Cyaninen eine Verschiebung der Absorption nach längeren Wellen bei gleichzeitig erniedrigter Intensität zur Folge hat:



- ⁸⁶⁾ T. Förster, Farbe und Konstitution organischer Verbindungen vom Standpunkt der modernen physikalischen Theorie, z. El. Ch. 45, 548 (1939).
⁸⁷⁾ G. Scheibe, z. El. Ch. 47, 73 (1941).



λ_{max} 510 m μ

sterische Hinderung
infolge der CH_3 -
Gruppen am Stick-
stoff

Später wurden vom Brooker'schen Arbeitskreis systematische Untersuchungen in dieser Hinsicht vorgenommen, die alle das oben erwähnte Phänomen bestätigten⁸⁹⁾.

Die Erklärung dieser bathochromen Verschiebungen ist wohl darin zu sehen, daß wenn die ebene Anordnung eines symmetrischen Polymethinfarbstoffes, dessen Konjugationssystem schon im Grundzustand durch einen vollständigen Bindungsausgleich ausgezeichnet ist, aus sterischen Gründen gestört wird, besonders auch der Grundzustand betroffen ist, dessen Energieniveau durch den teilweisen Ausfall an Mesomerieenergie gehoben wird. Die Anregungsenergie wird daher kleiner und die Absorption bei gleichzeitiger Intensitätsabnahme nach längeren Wellen verschoben.

Dasselbe Phänomen, also bathochrome Verschiebung bei erniedrigter Intensität hat vor allem G. Scheibe⁹⁰⁾ auch bei cis - trans - Isomerie an symmetrischen Cya-

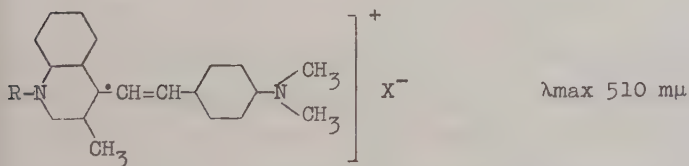
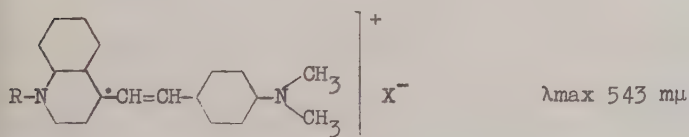
88) K. J. Brunings und A. H. Corwin, J. Amer. chem. Soc. 64, 593 (1942).

89) L. G. S. Brooker et al., Chem. Reviews 41, 325 (1947).

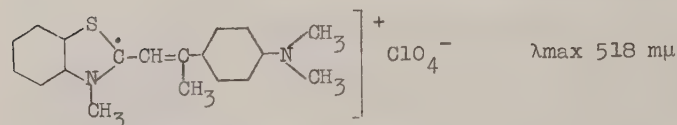
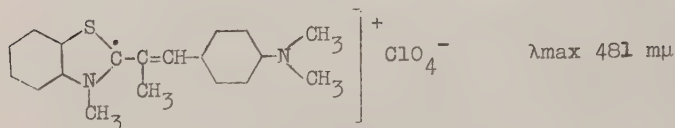
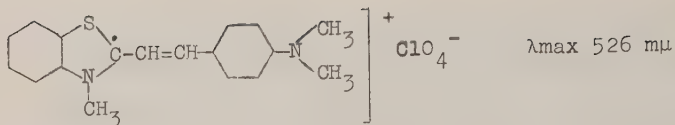
90) G. Scheibe, H. J. Friedrich u. G. Hohlneicher, Ang. Ch. 73, 383 (1961); dort weitere Literaturhinweise.

ninen festgestellt.

Diese Beziehungen gelten nun aber nur für vollkommen symmetrische Cyaninfarbstoffe oder für solche unsymmetrische, bei denen die Grenzstrukturen nur ganz geringfügig in ihrem Energieinhalt differieren. Sterische Hinderung, also Störung der Koplanarität bei Hemicyaninen, verschiebt die Absorption nach kürzeren Wellen, ebenfalls verbunden mit einem starken Abfall der Intensität. An einigen Beispielen, bei denen Styrylfarbstoffe sowohl in ortho - Stellung zur Verknüpfungsstelle ⁸⁹⁾, als auch in der Methinkette in α - und β -Stellung ⁹¹⁾⁹²⁾ durch Alkylgruppen substituiert sind, soll dies gezeigt werden:



-
- 91) A. J. Kiprianow und J. K. Ushenko, Izvest. Akad. Nauk, S.S.S.R., Otd. Khim Nauk, 492 (19507, russisch; Chem. Abs. 45, 3265 (1951)).
- 92) A. J. Kiprianow und J. K. Ushenko, J. allg. Chem. 20, 514 (1950), russisch.



Auch andere als Alkylsubstituenten ergeben durchwegs hypsochrome Verschiebungen 93).

Über cis - trans - Isomerie bei Dimethylaminophenylhemicyaninen ist unseres Wissens noch nirgends berichtet worden. Wahrscheinlich liegt das daran, daß hier die höheren Hemicyanine bisher nur recht schwer zugänglich waren und bei den weiter vorne beschriebenen Vergleichs-Reihen sich dieses Problem nicht zwingend aufdrängte.

Beim Betrachten der Extinktionskoeffizienten unserer p-Dimethylaminophenylhexamethinhemicyanine fällt nun

93) F. M. Hamer, J. chem. Soc., 1480 (1956).

auf, daß sie alle, bis auf eine Ausnahme, in der γ -Pyridiniumreihe nämlich, z. Teil ganz beträchtlich tiefer liegen als die der entsprechenden, um eine Vinylengruppe ärmeren Tetramethinhemicyanine (siehe Zusammenstellung der Farbstoffe im betreffenden Kapitel und experimentellen Teil). Der Kurvenverlauf dieser Spektren ist relativ flach und recht breit. Nach dem weiter oben über stereochemische und stereoisomere Effekte Gesagten, bleibt zur Deutung dieser Beobachtung nur die Annahme einer Anzahl cis - trans - isomerer Konfigurationen der einzelnen Farbsalze, unter dem Vorbehalt allerdings, daß sich die Farbstoffe in der Meßlösung während des Meßvorgangs nicht partiell zersetzen, was aber nach unseren Feststellungen fast mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann, und daß einheitliche Substanzen vorliegen, was jedoch auf Grund der Analysenresultate auch als gegeben angenommen werden darf. Der flache und breite Kurvenverlauf würde sich dann durch die Überlagerung cis - trans - isomerer Absorptionsbanden ergeben, und ebenso die stark erniedrigte Intensität des Absorptionsmaxima dadurch, daß große Teile der Farbsalze in Form der verschiedenen cis - Isomeren mit ihrer ^Physochrom verschobenen Absorption und erniedrigten Extinktion vorlägen und somit nur ein Bruchteil, in der all - trans - Form, für die langwelligste Bande der Farbstoffe verantwortlich wäre, was natürlich deren niedrige Intensität erklärte.

Naturgemäß sind dies nur grob qualitative Betrachtungen. Um Genaueres aussagen zu können, müßte versucht werden, durch genügendes Abkühlen der Farbstofflösungen die betreffenden Hemicyanine in einer bestimmten sterischen Konfiguration zu fixieren, und ihre Umwandlungen in andere stereoisomere Formen durch Photoisomerisierungen, d. h. durch Einstrahlen der für die in Frage kommenden Übergänge charakteristischen Wellenlängen, spektroskopisch zu verfolgen. Es wäre dies eine interessante, wenn auch nicht ganz einfache Aufgabe.

II.) Ausgangsprodukte

2,4-Dinitrophenylpyridiniumchlorid

(Vergl. Th. Zincke, G. Heuser und W. Möller, Ann.

333, 296 (1904).)

1 Mol 2,4-Dinitrochlorbenzol wird mit einem Überschuß von Pyridin (ca. 2 Mol) in der 3-fachen Menge Äthanol kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Das entstandene Pyridiniumsalz kristallisiert beim Erkalten aus und wird einmal aus Alkohol umkristallisiert. Smp.: 200°C. Große farblose Kristalle. (Die Darstellung ist ähnlich beschrieben bei E. Vongerichten, Ber. 32, 2571 (1899) und bei Gail, Diss. Marburg, (1899).

1-[N-Methylanilino]-pentadien-(1,3)-al-(5), "Zinckealdehyd" (I)

(Vergl. Th. Zincke und A. Würker, Ann. 338, 107(1905).)

a) 1- N-Methylanilino -pentadien-(1,3)-al-(5)- anilmethochlorid , (" Rosolscharlach ") (IV)

45 g 2,4-Dinitrophenylpyridiniumchlorid werden mit zwei Teilen Alkohol (90 ccm) und 45 g frisch destilliertem N-Methylanilin 3-4 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Die entstandene tiefrote Lösung wird in überschüssige, stark verdünnte HCl gegossen (1 Liter Wasser + 80 cm³ HCl konz.). Das entstandene Salz wird abgenutscht und mit HCl-haltigem Wasser ausgewaschen.

Zur Reinigung löst man das Salz in ca. 300 cm³ Methanol, filtriert vom schwerlöslichen Dinitroanilin ab und fällt das Salz aus dem Filtrat mit überschüssigem Äther aus.

b) Verseifung des "Rosolscharlachs" zu "Zinckealdehyd" (I)

20 g Methylanilidsalz werden in 500 cm³ Methanol gelöst. Zu der erwärmten Lösung gibt man tropfenweise 35 cm³ 2n NaOH. Man fällt den entstandenen Aldehyd aus, indem man langsam, unter stetem Rühren, das 3-4-fache Volumen Wasser hinzufügt. Nachdem man es einige Tage stehen gelassen hat, wird das Produkt fest. Abfiltrieren, trocknen; umkristallisieren aus Ligroin oder besser Benzin.

Schöne, gelbe Nadeln, Smp. ca. 70°C. Ausbeute: Rohprodukt = 8 g (66% d. Theorie), 1 x umkristallisiert = 5,1 g (43% d. Theorie).

4-Brom-dimethylanilin

(Vergl. Houben - Weyl, 5/4, 276.)

Eine Lösung von 16 g Brom in 160 cm³ Dioxan wird bei 5°C unter intensivem Rühren zu einer Lösung von 12,1 g Dimethylanilin in 30 cm³ Dioxan, der 5,6 g KOH in 20 cm³ Wasser beigegeben sind, innerhalb von 2 Stunden zugetropft. Die organische Schicht wird mit 15 cm³ 40%-iger KOH gewaschen und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Smp.: 55°C, Ausbeute 80-85 %.

p-Dimethylaminophenyllithium

(Vergl. H. Gillmann u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 72, 2181 (1950).)

In einem Dreihalskolben, der mit Rückflußkühler, einem Tropftrichter und einem Gaseinleitungsrohr versehen ist, legt man 30 cm³ Äther vor. Dann leitet man N₂ ein, der durch 2 Waschflaschen mit konz. H₂SO₄ und eine mit fester NaOH geführt wird. Nachdem man 1 g Lithium in kleinen Schnitzeln in den Äther geschnitten hat, gibt man etwa die Hälfte des gut getrockneten p-Bromdimethylanilin (ca. 7 g) zu. Die Reaktion kommt in Gang durch Erhitzen auf dem Wasserbad. Die restlichen 7 g p-Bromdimethylanilin löst man in Äther und gibt diese Lösung so durch den Tropftrichter zu, daß die Reaktion immer gut verläuft. Am Schluß der Reaktion soll fast alles Lithium verschwunden sein. Jetzt erwärmt man die Reaktionslösung noch 10 Minuten auf dem Wasserbad.

1-(p-Dimethylaminophenyl)-5-(N-methylanilido)-pentamethin-perchlorat (IIa)

Zu einer Suspension von 4 g "Zincke-Aldehyd" in 60 cm³ Lösung läßt man unter dauerndem Durchleiten von sauerstofffreiem N₂ eine in üblicher Weise dargestellte ätherische Lösung von Dimethylaminophenyllithium aus 14 g p-Bromdimethylanilin zufließen. Es tritt schwache Erwärmung ein und der "Zincke-Aldehyd" geht in Lösung. Es wird

noch 20 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt und dann abgekühlt. Unter Eiskühlung wird nun mit 15 cm³ Wasser und dann mit eben soviel Eisessig versetzt, bis die zunächst entstandene Fällung wieder in Lösung gegangen ist. Nun werden 11 cm³ 20%-ige HClO₄ zugegeben und das Ganze mit dem 4-fachen Volumen Wasser versetzt. Nach kurzem Stehen fällt das Methinperchlorat in Form fast schwarzer, metallisch grün glänzender Kriställchen aus. Nach dem Abnutzen wird kurz mit Äther nachgewaschen und nicht umgesetzt. "Zincke-Aldehyd" im Soxlet mit Äther entfernt.

Ausbeute: 6,3 g (entsprechend 53% bezogen auf den eingesetzten "Zincke-Aldehyd"). Das Produkt löst sich in Alkohol mit prachtvoll violetter Farbe etwa im Farbton des Kristallvioletts.

$\lambda_{\max}$ in Eisessig: 581 m μ .

p-Dimethylaminophenylpentadien-(1,3)-al-(5) (III)

6 g des Methinchlorats werden in 90 cm³ Alkohol gelöst und mit 12 cm³ 2n NaOH versetzt. Es wird 1 Stunde auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt und dann der freie Aldehyd mit 50 cm³ Wasser niedergeschlagen. Das Produkt läßt sich entweder aus einem Alkohol-Wasser-gemisch (1:1) oder auch aus Ligroin umkristallisieren.

Braunrote rhombische Kriställchen vom Smp. 143-145°C, die sich in Alkohol zitronengelb lösen. Ausbeute ca. 65% d. Theorie (2,2 g).

In Eisessig bildet sich bei Zusatz von Methylanilin

der intensiv violette Methinfarbstoff zurück.

2,4-Dinitrophenylhydrazon des p-Dimethylaminophenyl-
pentadien-(1,3)-als-(5) (V)

400 mg 2,4-Dinitrophenylhydrazin werden in einem Gemisch von 8 cm³ Äthanol und 1 cm³ HCl konz. gelöst. Zur heißen Lösung gibt man nun 200 mg p-Dimethylaminophenylpentadien-(1,3)-al-(5) in 2 cm³ Äthanol und kocht kurz auf. Aus der erkalteten Lösung fällt das Hydrazon als dunkelbraunes, mikrokristallines Pulver aus. Ausbeute ca. 60% d. Theorie. Umkristallisiert wird aus wenig Pyridin. Smp.: 219-220°C.

Lösungsfarben: Benzol rotorange, Alkohol rotorange, Pyridin rotorange, H₂SO₄ konz. rotorange, Alkohol + NaOH rotviolett.

C ₁₉ H ₁₉ O ₄ N ₅	Ber. C 59,83%	H 5,02%	N 18,36%
	Gef. C 59,64%	H 4,87%	N 18,12%

N-Methyl-a-picolinium-perchlorat

5 g ~~α~~-Picolin werden in einem kleinen Kolben mit Schliffzapfen gegeben und langsam, so daß sich die Lösung nicht zu sehr erhitzt, mit 6,8 g Dimethylsulfat unter Schütteln vermischt. Wenn sich alles Dimethylsulfat im Reaktionsgefäß befindet, läßt man ca. 2 Stunden stehen und gibt dann eine wässrige Lösung von Natriumperchlorat hinzu. Sogleich bilden sich weiße Kriställchen.

Abnutschen, waschen mit wenig Wasser und dann mit Alkohol.
Ausbeute : 4,9 g. Umkristallisiert wird aus Alkohol.
Smp.: 149°C.

N-Methyl- γ -picolinium-perchlorat

5 g γ -Picolin werden in einem kleinen mit Schliffzapfen versehenen Kolben gegeben und langsam - so daß sich die Lösung nicht zu sehr erhitzt - 6,8 g Dimethylsulfat unter Schütteln hinzugegeben. Man läßt nun ca. 2 Stunden stehen und gibt dann eine wässrige Lösung von Natriumperchlorat dazu. Sogleich bilden sich weiße Kriställchen, die abgenutscht und zuerst mit wenig Wasser, sodann mit Alkohol gewaschen werden. Ausbeute 5,2 g. Umkristallisiert wird aus Äthanol. Smp.: 134-136°C.

N-Methyl- γ -chinolon

(Vergl. E. Späth und A. Kolbe, M. 43, 474 (1923).)

2,5 g 4-Oxychinolin wurde mit einer in einem Einschlußrohr befindlichen Lösung von 0,4 g Natrium in 8 cm³ reinem Methylalkohol erwärmt bis Lösung eingetreten war und 6 cm³ Methyljodid hinzugegeben. Dann wurde zugeschmolzen und 20 Stunden auf 100°C erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde durch Abdestillieren von Methyljodid und Methylalkohol befreit, in Wasser eingetragen, stark alkalisch gemacht und mit Chloroform erschöpfend ausgezogen. Beim Abdunsten des Chloroforms hinterblieben 1,6 g einer

Kristallmasse, die nach Destillation im Vakuum, Umlösen aus Benzol und Trocknen bei 152°C schmolz.

IIjB) Farbsalze

Vorbemerkung: Bei den Farbstoffperchloraten ohne Schmelzpunktsangabe, zersetzen sich diese leicht beim Erhitzen, wobei der Zersetzungspunkt, je nach Erhitzungsgeschwindigkeit, Schmelzpunktsapparat und Substanzenmenge, stark und nicht reproduzierbar schwankt. Die Farbsalze sind in polaren, organischen Lösungsmitteln wie Aceton, Acetanhydrid, Nitromethan gut, in Eisessig und Alkohol mäßig bis kaum löslich; unlöslich sind sie in Benzol, Äther usw..

2-(p-Dimethylaminophenyl)-3-methylbenzthiazolium-perchlorat (VI)

(Vergl. A. J. Kiprianow und W.A. Schrubowitsch, J. allg. Chem. 26, 2891 (1956), russisch; C. 1959,7119; M.T. Bogert und W.S. Taylor, Collect. Trav. chim. Tchécoslov. 3, 480 (1931); C. 1932 I, 679. Die Autoren beschreiben das entsprechende Jodmethylat)

a) 2-(p-Dimethylaminophenyl)-benzthiazol

7,2 g o-Aminothiophenol und 8,3 g p-Dimethylaminobenzaldehyd werden 1 1/2 Stunden auf 150°C erhitzt. Beim Erkalten erstarrt die gelbbraune Lösung zu einer gelblichen Masse. Man suspendiert in wenig Alkohol und nutsch ab. Umkristallisiert wird aus Alkohol.

Blaßgelbe Blättchen vom Smp. 172-173°C. Die Lösungen in Alkohol, Chloroform etc. zeigen starke blaue Fluoreszenz. In sauren Lösungsmitteln wie Eisessig löst sich die Base gelb unter Verschwinden der Fluoreszenz. Aus der Eisessiglösung fallen bei Zusatz von HClO_4 oder NaClO_4 orangefarbene Nadeln aus; es handelt sich dabei um das 2-(p-Dimethylaminophenyl)-benzthiazolium-perchlorat. Smp.: 222-224°C, unter Zersetzung. Durch Kochen in Alkohol erhält man wieder die Base zurück.

b) 2-(p-Dimethylaminophenyl)-3-methylbenzthiazolium-perchlorat

Das 2-(p-Dimethylaminophenyl)-benzthiazol wird in Chloroform gelöst, mit einem kleinen Überschuß von Dimethylsulfat versetzt und kurze Zeit (2-3 Minuten) erhitzt. Beim Erkalten scheiden sich farblose Kristalle des Disalzes ab. Das Disalz kann aus Alkohol umkristallisiert werden und bildet dann farblose Blättchen vom Smp. 229-231°C. Nach beendeter Kristallisation wird abgenutscht und das gelbe Filtrat am Vakuum stark eingeengt; dabei fallen orangefarbene Kristalle des Monomethosulfats aus. Man nützt ab, löst in Eisessig und versetzt mit der berechneten Menge HClO_4 (20%-ig). Umkristallisiert wird aus 80%-igem Alkohol.

Gelbe Nadeln, die Kristallalkohol enthalten. Dieser kann bei 80°C im Hochvakuum entfernt werden. Smp. 228-230°C, mit beginnender Zersetzung.

Lösungsfarben: Alkohol gelb, Acetanhydrid gelb, Eis-
essig gelb, Alkohol + NaOH Entfärbung, H_2SO_4 konz. farblos.

λ_{max} in Acetanhydrid: 419~~m μ~~ , log E 4,406.

$C_{16}H_{17}O_4N_2ClS$ Ber.: C 52,10 % H 4,65 %

Gef.: C 52,21 % H 4,72 %

N-Methyl-4-(p-Dimethylaminophenyl)-pyridiniumperchlorat (VII)

a) 4-(p-Dimethylaminophenyl)-pyridinhydrochlorid.

(Vergl. D. R.P. 507562 Kl.22 e; E. Koenigs und E.
Ruppelt, Ann. 509, 142 (1934). (Siehe auch C. 1930 II
2837 und 1934 I, 3062).

16 g Pyridin, 12 g Dimethylanilin, 0,3 g Kupferbronce
und 14 g Benzoylchlorid werden 7 Stunden auf 100°C erhitzt.
Die Masse färbt sich intensiv rot und scheidet reichlich
gelborange Kristalle ab. Es wird abgenutscht und mit nicht
zuviel Alkohol gewaschen, um die mitentstandenen schwarz-
braunen, teilweise harzigen Nebenprodukte zu entfernen.
Das Hydrochlorid kann ohne weitere Reinigung weiter ver-
arbeitet werden.

b) 4-(p-Dimethylaminophenyl)-pyridin.

Die freie Base des Hydrochlorids erhält man, indem
man dieses in Alkohol löst, von einem evtl. verbleibenden
Rückstand abfiltriert und mit einer 10%-igen KOH-Lösung
versetzt. Die Farbe schlägt sofort von gelb nach farblos
um und es fallen weiße, amorphe Massen aus. Diese werden
abgenutscht und aus einem Alkohol-Chloroformgemisch 9:1

umkristallisiert. Fast farblose, perlmuttglänzende Blättchen. Ausbeute: 2,3 g. Smp.: 235°C.

c) N-Methyl-4-(p-dimethylaminophenyl)-pyridiniumjodid.

Die unter b) beschriebene freie Base wird in Chloroform gelöst, mit einem kleinen Überschuß von Methyljodid versetzt und kurz gelinde erwärmt. Die Lösung wird gelb und es fallen gelbe, schön kristallisierte Nadeln aus, die an der Luft Chloroform verlieren und orange werden. Ausbeute: 2,4 g, Smp.: 186-187°C.

d) N-Methyl-4-(p-Dimethylaminophenyl)-pyridiniumperchlorat.

Um zum Perchlorat zu gelangen, löst man das Jodid in Eisessig und gibt eine Lösung von NaClO_4 in Wasser hinzu. Es fallen gelborange, gut ausgebildete Nadeln des Farbstoffperchlorates aus. Umkristallisiert wird aus leicht verdünntem Alkohol.

Lösungsfarben: Acetanhydrid gelb, Alkohol gelb, Eisessig gelb, Alkohol + KOH gelb, H_2SO_4 konz. farblos.

λ_{max} in Acetanhydrid: 422 m μ , log E 4,442.

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}$ Ber.: C 53,90 % H 5,45 %

Gef.: C 53,68 % H 5,27 %

1,3,3-Trimethyl-2-(p-Dimethylaminophenyl)-indoleninium-perchlorat (VIII)

a) 1,3,3-Trimethyl-2-formoximindoleninium-perchlorat.

(Vergl. R. Kuhn, A. Winterstein und G. Basler, Ber. 63, 3176 (1930).)

17,4 g frisch destillierte Fischerbase werden in 50 cm³ Eisessig gelöst und unter Kühlung auf 10-15°C mit 8,5 g NaNO₂ in 200 cm³ Wasser versetzt. Man läßt noch 1/2 Stunde bei Zimmertemperatur stehen und gibt 90 cm³ 20%-ige Perchlorsäure zu. Das Oximperchlorat fällt nach kurzer Zeit aus. Es wird abgenutscht, mit Wasser gewaschen und über CaCl₂ getrocknet. Ausbeute 28 g (96% d.Theorie). Zur ^eReinigung wird mehrmals aus Wasser umkristallisiert, farblose, breite Nadeln. Smp.: 215°C (unter Dunkelfärbung und starkem Aufschäumen).

b) 1,3,3-Trimethylindolinon.

(Vergl. R. Kuhn, A. Winterstein und G. Basler, Ber. 63, 3176 (1930).)

Beim Erhitzen des 1,3,3-Trimethyl-2-formoximindoleniniumperchlorates mit Acetanhydrid soll dieses nach R. Kuhn, A. Winterstein und G. Basler unter HCN-Entwicklung in das 1,3,3-Trimethylindolinon zerfallen. Trotz verschiedener Versuche in dieser Hinsicht konnten wir jedoch keinen solchen Zerfall beobachten. Man erhält nun aber das 1,3,3-Trimethylindolinon, wenn man das 1,3,3-Trimethyl-2-formoximindoliniumperchlorat zusammen mit einem Moläquivalent kristallisiertem Natriumacetat mit Acetanhydrid, oder weniger günstig mit Eisessig, einige Minuten zum Sieden erhitzt. Dabei entwickelt sich reichlich HCN. Es wird nun das Acetanhydrid mit Wasser zersetzt, alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Das

Indolinon geht mit den Wasserdämpfen als Oel über und sammelt sich am Boden der Vorlage. Man dekantiert so weit als möglich vom Wasser ab und äthert aus. Nach dem Abdampfen des Äthers wird über Nacht in die Tiefkühltruhe (-15°C) gegeben; beim Reiben mit einem Glasstab erstarrt dann das Oel. Smp.: 55°C .

c) 1,3,3-Trimethyl-2-(p-dimethylaminophenyl)-indoleninium-perchlorat.

Zu einer Lösung von 1,6 g 1,3,3-Trimethylindolinon in 25 cm^3 abs. Äther, läßt man eine Lösung von p-Dimethylaminophenyllithium in 30 cm^3 abs. Äther, hergestellt aus 5 g p-Brommethylanilin und 0,55 g Lithium (=1,83 g 30%-ige Lithiumsuspension in Vaseline) langsam zufließen. Man erwärmt nun noch 45 Minuten auf dem Wasserbad und läßt über Nacht stehen. Die Zersetzung der Additionsverbindung erfolgt unter starkem Rühren und Eiskühlung, indem man nacheinander 10 cm^3 Wasser, 25 cm^3 Eisessig und 12 cm^3 Perchlorsäure (20%-ig) zugibt. Das Farbsalz fällt in Form hellgelber, vorwiegend aus dem Disalz bestehender, verfilzter Nadelchen aus, vermischt mit der aus der Lithiumsuspension stammenden Vaseline. Man nutsch ab und wäscht so lange mit Äther bis das Filtrat vaselinefrei ist. Umkristallisiert wird aus Äthanol; gelbe verfilzte Nadeln, die immer, auch bei Zusatz von Pyridin oder Natriumacetat, zu ca. 60% aus dem Disalz bestehen. Deshalb wurde das Disalz analysiert, das durch Lösen des Farbstoffes

in Äthanol und Versetzen dieser Lösung mit HClO_4 20%-ig erhalten wurde. Ausbeute ca. 70% d. Theorie.

Lösungsfarben: Acetanhydrid gelb, Eisessig gelb, Pyridin gelb, Äthanol gelb, Äthanol + NaOH Entfärbung, H_2SO_4 konz. farblos.

λ max. in Acetanhydrid + Na-Acetat : 439 ~~m μ~~ _{m μ} ; log E 4,788.

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8\text{Cl}_2$ Ber.: C 45,95% H 5,27% N 5,64%

Gef.: C 46,25% H 5,44% N 5,55%

N-Methyl-4-(p-Dimethylaminophenyl)-chinolinium-perchlorat(IX)

Man löst N-Methyl- γ -chinolon in einem kleinen Überschuß Dimethylanilin, versetzt mit Phosphoroxychlorid und erhitzt so lange (nicht zu stark) bis alles Phosphoroxychlorid abdestilliert ist. Bei der Zugabe von Phosphoroxychlorid wird die Lösung tiefrot. Nach dem Erkalten wird in Eisessig eingetragen. Nun wird unter Rühren diese Lösung mit einer mit Natriumacetat abgepufferten Natriumperchlorat-lösung versetzt. Dabei scheiden sich aber leicht braune, harzige Produkte ab. Um dies zu vermeiden, geht man am besten so vor, daß man zu der wässerigen Natriumperchlorat-Natriumacetat-lösung Eisessig gibt und die mit Eisessig versetzte Reaktionslösung langsam zutropft. Dann versetzt man mit soviel Wasser, daß gerade eine Trübung auftritt. Man erhitzt bis diese verschwunden ist, und läßt über Nacht stehen. Es kristallisieren schöne rote

Nadeln von Farbstoffperchlorat aus. Abnutschen und waschen mit Alkohol. Umkristallisiert wird aus Alkohol.

Lösungsfarben: Acetanhydrid rotorange, ebenso in Alkohol, H_2SO_4 konz. farblos, Alkohol + KOH blaß gelborange.

λ max. in Acetanhydrid: ~~475 m μ~~ 461, log E 4,305.

$C_{18}H_{19}O_4N_2Cl$ Ber.: C 59,5% H 5,4%

Gef.: C 59,2% H 5,7%

N-Methyl-2-(p-dimethylaminostyryl)-pyridinium-perchlorat (X)

(Vergl. W. H. Mills und W. J. Pope, J. chem. Soc., 121, 946 (1922); Jodmethylat)

420 mg N-Methyl- α -picolinium-perchlorat und 300mg p-Dimethylaminobenzaldehyd werden in jeweils 10 cm³ abs. Alkohol gelöst, zusammengegeben und mit 2-3 Tropfen Piperidin versetzt. Nun wird 1/2 Stunde mäßig erhitzt, wobei die Lösung eine orange Farbe annimmt. In der Kälte scheiden sich orangerote längliche Kristalle aus. Abnutschen und waschen mit Alkohol. Umkristallisieren aus Alkohol. Ausbeute: 420 mg.

Lösungsfarben: Acetanhydrid orangegelb, Alkohol orangegelb, Alkohol + KOH orangegelb, H_2SO_4 konz. farblos.

λ max. in Acetanhydrid: ~~462 m μ~~ 461, log E 4,146.

$C_{16}H_{19}O_4N_2Cl$ Ber.: C 56,70% H 5,65%

Gef.: C 56,52% H 5,47%

[2-(N-Methyl-pyridinium)] - [1-(4-dimethylaminophenyl)] -
tetramethincyanin-perchlorat (XI)

420 mg N-Methyl-a-picolinium-perchlorat und 350 mg p-Dimethylaminozimaldehyd werden in jeweils 10 ccm Alkohol ^{zusammengegeben,} mit 2-3 Tropfen Piperidin versetzt und 1/2 Stunde mäßig erhitzt. Die Reaktionslösung färbt sich dabei rot. Schon während des Erhitzens scheidet sich ein dunkles, amorphes Pulver aus. Man läßt erkalten, nutschts ab und wäscht mit Alkohol. Umkristallisiert wird aus Eisessig; man löst das amorphe Produkt in ca. 20 ccm Eisessig (nicht zu hoch erhitzen!) und filtriert (an der Wand des Lösungsgefäßes bleibt eine harzige, dunkle Masse zurück). Aus dem Filtrat scheiden sich nach einiger Zeit violettrote Kriställchen aus. Ausbeute an Rohprodukt: 370 mg.

Lösungsfarben: Acetanhydrid rotorange, Alkohol rotorange, Alkohol + KOH rotorange, nach einiger Zeit blaßorange, H_2SO_4 konz. blaßgelb.

λ max in Acetanhydrid: $480\mu\mu$, log E 4, 456.

$C_{18}H_{21}O_4N_2Cl$ Ber.: C 59, 29 % H 5, 89 %

Gef.: C 59, 14 % H 5, 67 %

[2-(N-Methyl-pyridinium)] - [1-(4-dimethylaminophenyl)] -
hexamethincyanin-perchlorat (XII)

210 mg N-Methyl-a-picolinium-perchlorat und 200 mg p-Dimethylaminophenylpentadienal werden in jeweils 20 ccm Alkohol gelöst, zusammengegeben, mit 2-3 Tropfen Piperidin versetzt und 1 Stunde lang mäßig erhitzt (nicht zum Sieden kommen lassen!). Die Lösung färbt sich dabei tiefrot. In der Kälte fallen dunkelgrüne Kriställchen aus,

die teilweise sehr fest an der Wand des Reaktionsgefäßes haften. Ausbeute: 200 mg. Umkristallisiert wird aus Alkohol (50ccm); die Lösung wird filtriert (an der Wand des Lösungsgefäßes bleibt ein harziges Produkt zurück). Aus dem Filtrat scheiden sich nach längerem Stehen dunkelgrüne Kriställchen aus.

Lösungsfarben: Aceton rot, Alkohol + NaOH orange-rot (nach einiger Zeit gelb), Pyridin blaurot, H_2SO_4 bräunlich rot, Acetanhydrid rot.

λ max in Acetanhydrid: 496 m μ ; log E 4, 339.

$C_{20}H_{23}O_4N_2Cl$ Ber.: C 61,40 % H 5,92 %

Gef.: C 61,15 % H 5,80 %

N-Methyl-4(-p-dimethylaminostyryl)-pyridinium-perchlorat (XIII)

(Vergl. G. R. Clemons and G. A. Swan, J. chem. Soc. (1938), 1454; M. Qu. Doja und K. B. Prasad, J. Indian chem. Soc. 24, 301 (1947); A. R. Phillips, J. org. Chem. 14, 302 (1949). Die Autoren beschreiben das Jodmethylat.)

420 mg N-Methyl- γ -picolinium-perchlorat und 300 mg p-Dimethylaminobenzaldehyd werden in jeweils 10 ccm Alkohol gelöst, zusammengegeben und mit 2-3 Tropfen Piperidin versetzt. Es wird nun etwa 1/2 Stunde mäßig erhitzt, wobei sich die Lösung orangerot färbt. Beim Erkalten scheiden sich rote, stäbchenförmige Kristalle aus. Abnutschen und mit Alkohol waschen. Ausbeute: 400 mg. Umkristalli-

siert wird aus Alkohol.

Lösungsfarben: Acetanhydrid rotorange, Alkohol rotorange, Alkohol + KOH rotorange, H_2SO_4 konz. farblos.

λ max in Acetanhydrid: $476m\mu$; log E 4,52.

$C_{16}H_{19}O_4N_2Cl$ Ber.: C 56,70 % H 5,65 %

Gef.: C 56,63 % H 5,51 %

[4-(N-Methyl-pyridinium)]-[1-(4-dimethylaminophenyl)] - tetramethincyanin-perchlorat (XIV)

210 mg N-Methyl- γ -picolinium-perchlorat und 175 mg p-Dimethylaminozimaldehyd werden in jeweils 15 ccm abs. Alkohol gelöst, zusammengegeben und mit 2-3 Tropfen Piperidin versetzt. Jetzt wird 1/2 Stunde mäßig erhitzt (nicht zum Sieden kommen lassen!), dabei färbt sich die Lösung rot. Schon während des Erhitzens scheidet sich ein dunkler, amorpher Niederschlag ab. Umkristallisiert wird aus Alkohol unter Zusatz von etwas Nitromethan; es bleibt dabei eine dunkle, harzige Masse an der Wand des Lösungsgefäßes hängen. Man filtriert ab; aus dem Filtrat scheiden sich nach längerer Zeit dunkelrotbraune Kriställchen aus. Ausbeute: 150 mg.

Lösungsfarben: Acetanhydrid orangerot, Alkohol orangerot, Alkohol + KOH orangerot, H_2SO_4 konz. blaßgelb.

λ max in Acetanhydrid: $486m\mu$; log E 4,342.

$C_{18}H_{21}O_4N_2Cl$ Ber.: C 59,29 % H 5,89 %

Gef.: C 59,07 % H 5,71 %

[4-(N-Methyl-pyridinium)]-[1-(4-dimethylaminophenyl)] -
hexamethincyanin-perchlorat (XV)

210 mg N-Methyl- γ -picolinium-perchlorat und 200 mg p-Dimethylaminophenylpentadienal werden jeweils in 15 ccm Alkohol gelöst, zusammengegeben und mit 2-3 Tropfen Piperidin versetzt. Jetzt wird, ohne es zum Sieden kommen zu lassen, 1 1/2 Stunden erhitzt, wobei sich die Lösung violettstichig rot färbt. Schon während des Erhitzens scheidet sich ein dunkler, amorpher Niederschlag ab. Umkristallisiert wird aus viel Alkohol unter Zusatz von etwas Nitromethan; es bleibt dabei eine dunkle, harzige Masse an der Wand des Lösungsgefäßes hängen. Man filtriert ab; aus dem Filtrat scheiden sich nach längerer Zeit schwarze Kriställchen aus. (evtl. muß man auch erst ca. die Hälfte des Alkohols am Vakuum abdunsten).

Lösungsfarben: Acetanhydrid violettrot, Alkohol violettrot, Alkohol + KOH rot, H_2SO_4 konz. bräunlich rot.

λ max in Acetanhydrid: 509 $m\mu$, log E 4, 472.

$C_{20}H_{23}O_4N_2Cl$	Ber.:	C	61,40 %	H	5,92 %
	Gef.:	C	61,22 %	H	5,75 %

N-Methyl-2-(p-dimethylaminostyryl)-benzoxazolium-
perchlorat (XVI)

(Vergl. A. J. Kiprianow und W.A. Schrubowitsch, J. allg. Chem. 26, 2891 (1956), russisch; C. 1959,7119; Jodmethylat)

Je 1/1000 Mol N-Methylbenzoxazoliumperchlorat und p-Dimethylaminobenzaldehyd werden in ca 10 ccm Acetanhydrid gelöst und ca 1/2 Stunde auf 80° erhitzt. Die Lösung färbt sich dabei orange. Nach dem Erkalten fallen langsam rote Kriställchen aus. Es wird abgenutscht und mit wenig Äthanol gewaschen. Umkristallisiert wird aus möglichst wenig Eisessig, wobei nicht zu hoch erhitzt werden darf, da sich sonst der thermisch sehr instabile Farbstoff zersetzt.

Lösungsfarben: Acetanhydrid rotorange, Alkohol rot-orange, Eisessig rotorange, H₂SO₄ konz. farblos, Alkohol + NaOH Entfärbung.

$\lambda_{\max}$ in Acetanhydrid: 499 ~~m~~ μ , log E 4, 76.

[2-(N-Methyl-benzoxazolium)] - [1-(4-dimethylaminophenyl)] - tetramethincyanin-perchlorat (XVII)

(Vergl. A. J. Kiprianow und W. A. Schrubowitsch, J. allg. Chem. 26, 2891 (1956), russ. ; C. 1959, 7119. Jodmethylat)

Je 1/1000 Mol N-Methylbenzoxazoliumperchlorat und p-Dimethylaminozimtaldehyd werden in ca 5 ccm Acetanhydrid gelöst und ca 1 Stunde auf 80° erhitzt. Die Lösung färbt sich dabei rotviolett. In der Kälte fallen ganz langsam blauschwarze Kriställchen aus. Es wird abgenutscht und mit wenig Äthanol gewaschen. Umkristallisiert wird aus möglichst wenig Eisessig unter Vermeidung zu hoher Temperatur, da sich sonst der thermisch äußerst instabile

Farbstoff zersetzt.

Lösungsfarben: Acetanhydrid rotviolett, Eisessig rotviolett, Alkohol rotviolett, H_2SO_4 konz. blaßgelb, Alkohol + NaOH blaßgelb.

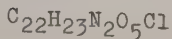
$\lambda_{\max}$ in Acetanhydrid: $542 m\mu$; $\log E$ 4, 775.

[2-(N-Methyl-benzoxazolium)]-[1-(4-dimethylaminophenyl)]-hexamethincyanin-perchlorat(XVIII)

Je 1/1000 Mol N-Methylbenzoxazoliumperchlorat und p-Dimethylaminophenylpentadien-(1,3)-al-(5) werden in ca 5 ccm Acetanhydrid gelöst und dieses Gemisch ca 1 Stunde lang nicht über 75° erhitzt. Der Farbstoff kristallisiert auch bei tagelangem Stehen bei -15° nicht aus, so daß er durch Überschichten der Reaktionslösung mit Äther niedergeschlagen werden muß. Dabei fällt er als schwarzes, amorphes Pulver, das vorwiegend an den Wänden des Reaktionsgefäßes haftet aus. Man nutsch ab und wäscht mit wenig Äthanol. Gereinigt wird der Farbstoff durch mehrmaliges Lösen in Aceton und vorsichtiges Versetzen der Lösung mit Äther bis zum Trübungspunkt. Schwarzes, amorphes Pulver.

Lösungsfarben: Acetanhydrid stumpfviolett, Eisessig stumpfviolett, Pyridin violett, Aceton stumpfviolett, Alkohol + NaOH gelb, H_2SO_4 konz. gelb.

$\lambda_{\max}$ in Acetanhydrid: $581\bar{u}$ (514) $m\mu$; $\log E$ 3, 54 $\bar{u}$.
(3, 525).



Ber.: C	61,25 %	H	5, 38 %
Gef.: C	61,47 %	H	5, 56 %

N-Methyl-2(-p-dimethylaminostyryl)-benzthiazolium-
perchlorat (XIX)

(Vergl. W. König und O. Treichel, J. pr. (2) 102,
81 (1921).)

250 mg N-Methyl-2-methylbenzthiazolium-perchlorat
und 150 mg p-Dimethylaminobenzaldehyd werden in ca 10 ccm
Acetanhydrid gelöst und etwa 10 Minuten erhitzt, ohne
es aber zum Sieden kommen zu lassen. Das Reaktionsgemisch
färbt sich dabei intensiv carminrot. Beim Erkalten schei-
den sich schöne dunkelviolette Nadelchen aus. Ausbeute:
320 mg. Umkristallisiert wird aus Acetanhydrid.

Lösungsfarben: Acetanhydrid rosarot, Eisessig rosa-
rot, Alkohol rosarot, H_2SO_4 konz. farblos, Alkohol +
NaOH Entfärbung.

λ_{max} in Acetanhydrid: 526 ~~m~~ μ , log E 4, 862.

$C_{18}H_{19}O_4N_2ClS$	Ber.:	C	54, 75 %	H	4, 85 %
	Gef.:	C	54, 73 %	H	4, 83 %

[2-(3-Methyl-benzthiazolium)]-[1-(4-dimethylaminophenyl)]-
tetramethincyanin-perchlorat (XX)

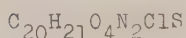
(Vergl. W. König und O. Treichel, J. pr. (2) 102,
82 (1921).)

250 mg N-Methyl-2-methylbenzthiazoliumperchlorat
und 175 mg p-Dimethylaminozimtaldehyd werden in 8 ccm
Acetanhydrid gelöst und sodann 10 Minuten erhitzt (es
darf nicht zum Sieden kommen). Die Reaktionslösung färbt

sich hierbei intensiv rotviolett. Beim Erkalten scheiden sich schöne dunkelgrüne, bronzierende Nadelchen ab. Ausbeute: 250 mg. Umkristallisiert wird aus Acetanhydrid.

Lösungsfarben: Acetanhydrid blauviolett, Pyridin blauviolett, Eisessig blauviolett, H_2SO_4 konz. gelb, Alkohol + NaOH Entfärbung.

λ_{max} in Acetanhydrid: 567 ~~m μ~~ , log E 4, 741.



Ber.: C 57, 07 % H 5, 03%

Gef.: C 57, 26 % H 5, 29%

[2-(3-Methyl-benzthiazolium)] -[1-(4-dimethylaminophenyl)] -
hexamethincyanin-perchlorat (XXI)

Äquimolare Mengen N-Methyl-2-methylbenzthiazolium-perchlorat und p-Dimethylaminophenylpentadienal werden in ca 10 ccm Alkohol gelöst. Man gibt nun 1-2 Tropfen Piperidin hinzu, um die Kondensation auszulösen. Die Reaktionslösung nimmt dabei eine grünlich braune Farbe an. Jetzt setzt man der heißen alkoholischen Lösung 2-3 Tropfen Acetanhydrid zu, wobei die Farbe fast sofort nach blau umschlägt. Aus der erkalteten Lösung fällt der Farbstoff als schwarzes Pulver aus. Umkristallisiert wird aus Alkohol unter Zusatz von etwas Nitromethan oder aus Acetanhydrid und Übersichten mit Äther. Schwarzes, mikrokristallines Pulver.

Lösungsfarben: Aceton violettblau, Acetanhydrid violettblau, H_2SO_4 konz. orange, Alkohol + NaOH Entfärbung.

$\lambda_{\max}$ in Acetanhydrid: 575 $m\mu$, log E 4, 293.

$C_{22}H_{23}O_4N_2ClS$	Ber.:	C	59, 12 %	H	5, 19 %
	Gef.:	C	58, 88 %	H	5, 34 %

1,3,3-Trimethyl-2-(p-dimethylaminostyryl)-indoleninium-perchlorat (XXII)

(Vergl. L. G. S. Brooker, L. A. Smith, R. H.

Sprague, E. Van Lare, G. Van Zandt, F. L. White und W. W. Williams, J. Amer. chem. Soc. 67, 1875 (1945); J. L. B. Smith, J. chem. Soc. 123, 2288 (1923). Die Autoren beschreiben das Jodmethylat.)

1/1000 Mol 1,2,3,3-Tetramethylindoleninium-perchlorat und 1/1000 Mol p-Dimethylaminobenzaldehyd werden in ca 10 ccm Acetanhydrid gelöst und 5 Minuten am Rückfluß erhitzt. Die Lösung färbt sich dabei violettrot und nach einigem Stehen fallen schöne violette, metallisch glänzende Nadelchen aus. Umkristallisiert wird aus möglichst wenig Eisessig.

Lösungsfarben: Acetanhydrid violettrot, Pyridin violettrot, Eisessig rot, Alkohol + NaOH Entfärbung, H_2SO_4 konz. gelb.

$\lambda_{\max}$ in Acetanhydrid: 546 $m\mu$, log E 4, 903.

[2-(1,3,3-Trimethylindoleninium)]-[1-(4-dimethylamino-phenyl)]-tetramethincyaninperchlorat (XXIII)

(Vergl. P. Ruggli und P. Jensen, Helv. chim. Acta

18, 624 (1935); T. Ogata, Bull. Inst. phys. Chem. Res. (Tokyo) 16, 583 (1937). Die Autoren beschreiben das Jod-methylat ohne nähere Angaben.)

1/1000 Mol 1,2,3,3-Tetramethylindoleniniumperchlorat und 1/1000 Mol p-Dimethylaminozintaldehyd werden in ca 5 ccm Acetanhydrid gelöst und 10 Minuten am Rückfluß erhitzt. Die Lösung färbt sich dabei blau. Nach längerem Stehen (1-2 Tage) scheiden sich langsam schöne blaue, metallisch glänzende Nadeln aus. Umkristallisiert wird aus möglichst wenig Acetanhydrid, wobei zu beachten ist, daß es mitunter recht lange dauert bis die Kristallisation beginnt.

Lösungsfarben: Acetanhydrid blau; Eisessig blau; Alkohol blau; Alkohol + NaOH Entfärbung; H₂SO₄ konz.gelb.

λ max in Acetanhydrid: 610 ~~m μ~~ log E 4, 839.

[2-(1,3,3-Trimethylindoleninium)] - [1-(4-dimethylamino-phenyl)]-hexamethincyanin-perchlorat (XXIV)

1/1000 Mol 1,2,3,3-Tetramethylindoleniniumperchlorat und 1/1000 Mol p-Dimethylaminophenylpentadien-(1,3)-al-(5) werden in ca 5 ccm Acetanhydrid gelöst und 20 Minuten erhitzt (es soll nicht zum Sieden kommen!). Die Reaktionslösung wird dabei blau. Der Farbstoff kristallisiert selbst bei tagelangem Stehen in der Tiefkühltruhe nicht aus, so daß er mit Äther niedergeschlagen werden muß. Schwarzes, amorphes, vorwiegend an den Wänden des Reaktionsgefäßes

haftendes Pulver. Umkristallisiert wird durch Lösen in relativ viel Alkohol (evtl. Abfiltrieren vom Unlöslichen) und vorsichtiges Übersichten mit Äther.

Lösungsfarben: Acetanhydrid blau, Eisessig blau, Alkohol blau, Alkohol + NaOH Entfärbung, H_2SO_4 konz. gelb-orange.

λ_{max} in Acetanhydrid: $620 \mu\mu$ log E 4, 046.

$C_{25}H_{29}N_2O_4Cl$	Ber.:	C	65,71 %	H	5,32 %	N	6,13 %
	Gef.:	C	65,89 %	H	6,33 %	N	5,92 %

N-Methyl-2-(p-dimethylaminostyryl)-chinolinium-perchlorat (XXV)

(Vergl. auch W. König und O. Treichel, J. pr. (2) 102, 81 (1921).)

Äquimolare Mengen (je 1/1000 Mol) N-Methylchinaldinium-perchlorat und p-Dimethylaminobenzaldehyd werden in ca 10 ccm Acetanhydrid gelöst und dieses Gemisch 10-15 Minuten nicht zu stark erhitzt (es darf nicht zum Sieden kommen!). Nach einiger Zeit fallen dunkle-violette, metallisch glänzende Kriställchen aus. Diese Methode der Kondensation ist derjenigen in Alkohol unter Zusatz von Piperidin vorzuziehen, da sie die Gefahr der Selbstkondensation des N-Methylchinaldiniumsalses zum Pseudocyanin (wurde beobachtet und analysiert) ausschließt. Umkristallisiert wird aus wenig Acetanhydrid (kristallisiert sehr langsam!).

Lösungsfarben: Acetanhydrid purpurrot, Pyridin violett, Eisessig purpurrot, Alkohol purpurrot, Alkohol + NaOH gelb, H_2SO_4 konz. gelb.

$\lambda_{\max}$: 524 $m\mu$, log E 4, 75.

$C_{20}H_{21}O_4N_2Cl$	Ber.:	C	61, 77 %	H	5, 44 %
	Gef.:	C	61, 86 %	H	5, 20 %

[2-(N-Methyl-chinolinium)]-[1-(4-dimethylaminophenyl)]-tetramethincyanin-perchlorat (XXVI)

(Vergl. W. König und O. Treichel, J. pr. (2) 102, 82-83 (1921) und L. G. S. Brooker, et. al. J. Amer. chem. Soc. 63, 3212 (1941).)

Äquimolare Mengen N-Methylchinaldiniumperchlorat (1/1000 Mol) und p-Dimethylaminozimtaldehyd (1/1000 Mol) werden in ca 10 ccm Acetanhydrid gelöst und dieses Gemisch 5-10 Minuten nicht zu stark erhitzt (es soll nicht zum Sieden kommen!). Nach einiger Zeit fallen grünschwärze Kriställchen aus. Diese Methode der Kondensation ist derjenigen, die in Alkohol unter Zusatz von Piperidin als Katalysator arbeitet vorzuziehen, da so die Gefahr der Selbstkondensation ausgeschlossen wird. Umkristallisiert wird aus wenig Acetanhydrid (kristallisiert sehr langsam!).

Lösungsfarben: Acetanhydrid violett, Alkohol violett, Alkohol + NaOH gelb, H_2SO_4 konz. orange.

$\lambda_{\max}$: 554 $m\mu$, log E 4, 689.

$C_{22}H_{23}O_4N_2Cl$	Ber.:	C 63, 68 %	H 5, 59 %
	Gef.:	C 63,51 %	H 5, 40 %

[2-(N-Methyl-chinolinium)]-[1-(4-dimethylaminophenyl)]-
hexamethincyanin-perchlorat (XXVII)

Je 1/1000 Mol N-Methylchinaldiniumperchlorat und p-Dimethylaminophenyl-pentadien-(1,3)-al-(5) werden in ca 10 ccm Alkohol gelöst, mit einer Spur (nicht mehr als ein kleiner Tropfen) Piperidin versetzt und kurz (1-2 Minuten) und nicht zu hoch (es soll nicht zum Sieden kommen!) erhitzt. Beim Erkalten (durch Wasserkühlung beschleunigen) scheidet sich ein schwarzes, amorphes, vorwiegend an den Wänden des Reaktionsgefäßes haftendes Pulver ab. Es wird abgenutscht und gut mit Alkohol gewaschen. Die Substanz wird gereinigt, indem man mehrmals in möglichst wenig Acetanhydrid löst und vorsichtig mit Äther überschichtet. Nach einigem Stehen fällt dann ein blauschwarzes, mikrokristallines Pulver aus.

Lösungsfarben: Acetanhydrid blauviolett, Pyridin blau, Äthanol blauviolett, Äthanol + NaOH gelb, H_2SO_4 konz. orange.

λ_{max} in Acetanhydrid 564 $m\mu$, log E 4, 384.

$C_{24}H_{25}O_4NCl$	Ber.:	C 65, 40 %	H 5, 70%	N 6,35%
	Gef.:	C 65, 59 %	H 5,81 %	N 6,41%

N-Methyl-4(-p-dimethylaminostyryl)-chinolinium-

perchlorat (XXVIII)

(Vergl. W. König und O. Treichel, J. pr. (2), 102, 81 (1921).)

Äquimolare Mengen N-Methyllepidiniumperchlorat und p-Dimethylaminobenzaldehyd in ca 10 ccm Acetanhydrid lösen; dieses Gemisch 10-15 Minuten nicht zu stark erhitzen. Nach einiger Zeit fallen dunkelgrüne Kriställchen aus. Bei diesem Beispiel ist diese Methode der Kondensation, der üblichen, die in Alkohollösung unter Zusatz von Piperidin arbeitet, vorzuziehen, da bei dieser auch Selbstkondensation des N-Methyllepidiniumperchlorates stattfindet. Umkristallisiert wird aus wenig Acetanhydrid (kristallisiert sehr langsam!).

Lösungsfarben: Acetanhydrid violett, Alkohol violett, H_2SO_4 konz. schwach blaßgelb, Alkohol + NaOH nach einigen Minuten Entfärbung.

λ_{max} : 543 ~~m~~ μ in Acetanhydrid; log E 4, 616.

$C_{20}H_{21}O_4N_2Cl$	Ber.:	C	61, 77%	H	5,44%	N	7,20%
	Gef.:	C	62, 03%	H	5,68%	N	7,21%

[4-(N-Methyl-chinolinium)]-[1-(4-dimethylaminophenyl)]-tetramethincyanin-perchlorat (XXIX)

Äquimolare Mengen N-Methylepidinium-perchlorat und p-Dimethylaminozimtaldehyd werden in ca 10 ccm Alkohol gelöst. Dazu gibt man 1-2 Tropfen Piperidin als Kondensationsmittel und erhitzt (nicht zu stark!) höchstens 1 Mi-

nute um zu verhindern, daß Selbstkondensation des Lepidiniumsalzes eintritt. Man kühlt das Reaktionsgemisch rasch ab, wobei ein violettschwarzer Niederschlag ausfällt, welcher sofort abgenutscht wird. Umkristallisiert wird aus wenig Acetanhydrid; grüne, nadelförmige Kriställchen. (Die Kristallisation geht sehr langsam vonstatten).

Lösungsfarben: Acetanhydrid blauviolett, Alkohol blauviolett, H_2SO_4 konz. gelb, Alkohol + NaOH blaßgelb.

λ_{max} in Acetanhydrid: 566 $\mu\mu$, log E 4, 705.

$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}$	Ber.:	C	63, 68 %	H	5, 60 %
	Gef.:	C	63, 80 %	H	5, 85 %

[4-(N-Methyl-chinolinium)]-[1-(4-dimethylaminophenyl)]-hexamethincyanin-perchlorat (XXX)

Äquimolare Mengen N-Methyllepidiniumperchlorat und p-Dimethylaminophenylpentadienal werden in 10 ccm Alkohol gelöst. Durch Zugabe von 1-2 Tropfen Piperidin wird die Kondensation ausgelöst. Es wird nun höchstens 1 Minute, nicht zu stark erhitzt, um zu verhindern, daß Selbstkondensation des Lepidiniumsalzes eintritt. Man schreckt das Reaktionsgemisch mit kaltem Wasser ab, dabei fällt ein schwarzes Pulver aus, das sofort abgenutscht wird. Umkristallisiert wird aus Alkohol unter Zusatz von etwas Nitromethan, oder aus sehr wenig Acetanhydrid unter vorsichtigen Übersichten mit Äther. Schwarzes, mikrokristallines Pulver.

Lösungsfarben: Aceton blau, Pyridin blau, H_2SO_4 konz. orange, Alkohol + NaOH gelb.

λ_{max} in Acetanhydrid: $565 \mu\text{m}$, log E 4, 019.

$\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}$	Ber.:	C	65, 40 %	H	5, 70 %
	Gef.:	C	65, 12 %	H	5, 73 %

[9-(N-Methylacridinium)]-[1-(4-dimethylaminophenyl)]-
hexamethincyanin-perchlorat (XXXI)

Man erhitzt 100 mg p-Dimethylaminophenylpentadien-(1,3)-al-(5) in 5 ccm Acetanhydrid auf 100° und setzt 150 mg 9,10-Dimethylacridiniumperchlorat portionenweise, unter Rühren, innerhalb 2 Minuten zu. Das Reaktionsgemisch färbt sich dabei blaugrün. Es wird noch 20 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt und nach dem Erkalten der Farbstoff durch vorsichtiges Überschichten mit Äther als schwarzes, amorphes Pulver niedergeschlagen, da er selbst bei tagelangem Stehen in der Kälte nicht auskristallisiert. Durch seine geringe Löslichkeit in Alkohol oder Eisessig einerseits und seine hohe termische Instabilität, ist es unmöglich den Farbstoff auf anderem Wege zu reinigen als durch Lösen in Acetanhydrid oder Aceton und anschließen- des Niederschlagen mit Äther.

Lösungsfarben: Acetanhydrid blaustichig grün, Eisessig blaustichig grün, Alkohol blaustichig grün, Alkohol + NaOH Entfärbung, H_2SO_4 konz. braunorange.

λ_{max} in Acetanhydrid: $654 \mu\text{m}$, log E 4, 273.

$C_{28}H_{27}N_2O_5Cl$ Ber.: C 66, 32% H 5, 35%

Gef.: C 66, 07% H 5, 12%

[2-(4,6-Diphenylpyrylium)]-[1-(4-dimethylaminophenyl)]-
hexamethincyanin-perchlorat (XXXII)

Je 1/1000 Mol p-Dimethylaminophenyl-pentadien-(1,3)-al(5) und 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumperchlorat in ca 10 ccm Acetanhydrid lösen und 15 Minuten auf dem Wasserbad erhitzen. Die Lösung nimmt dabei, entsprechend der fortschreitenden Kondensation, eine stumpfgrüne Farbe an. Selbst durch starkes Einengen der Reaktionslösung und Stehenlassen in der Kälte konnte der Farbstoff nicht kristallin erhalten werden, so daß man gezwungen ist, ihn durch vorsichtiges Überschichten der Lösung mit Äther als dunkelgrünes, amorphes Pulver niederzuschlagen. Gereinigt wird das Farbstoffperchlorat, das sich in Eisessig und Alkohol sehr schwer und nur unter teilweiser Zersetzung löst, durch mehrmaliges Lösen in Acetanhydrid oder Aceton und Niederschlagen mit Äther.

Lösungsfarben: Acetanhydrid stumpfgrün, Eisessig stumpfgrün, Alkohol stumpfgrün, wird nach einigem Stehen gelb, H_2SO_4 konz. rotorange, Alkohol + NaOH orange.

λ_{max} in Acetanhydrid: 696 m μ ; log E 3, 89.

$C_{31}H_{28}NO_5Cl$ Ber.: C 70, 35% H 5, 29%

Gef.: C 69, 97% H 5, 12%

9-(p-Dimethylaminostyryl)-xanthylium-perchlorat(XXXIII)

(Vergl. auch R. Wizinger und G. Renkhoff, Helv. chim. Acta 24, 369 E (1941).)

2,9 g 9-Methylxanthylium-perchlorat und 3 g p-Dimethylaminobenzaldehyd in einem Gemisch von 8 ccm Eisessig und 6 ccm Acetanhydrid 10 Minuten auf dem Wasserbad erwärmen. Dann 50 ccm Eisessig zugeben; beim Erkalten kristallisiert das Farbsalz in blauglänzenden Nadeln. Umkristallisiert wird aus Eisessig unter Zusatz von etwas Acetanhydrid.

Lösungsfarben: Acetanhydrid blau, Eisessig blau, Alkohol + NaOH Entfärbung, H_2SO_4 orange.

λ max in Acetanhydrid: 628 m μ ; log E 4, 642.

[9-(Xanthylium)]-[1-(4-dimethylaminophenyl)]-tetramethin-perchlorat (XXXIV)

1/1000 Mol 9-Methylxanthyliumperchlorat und 1/1000 Mol p-Dimethylaminozimtaldehyd in einem Gemisch von 4 ccm Acetanhydrid und 5 ccm Eisessig 15 Minuten auf dem Wasserbad erwärmen. Die Reaktionslösung wird dabei blau. Man gibt nun noch 20 ccm Eisessig hinzu. Aus der erkalteten Lösung fallen nach einiger Zeit dunkelgrüne Kriställchen des Farbstoffperchlorates aus. Umkristallisiert wird aus Eisessig unter Zusatz von etwas Acetanhydrid (kristallisiert sehr langsam!).

Lösungsfarben: Acetanhydrid blau, Eisessig blau,

Alkohol blau, Alkohol + NaOH Entfärbung; H_2SO_4 konz.
orange, Pyridin grünstichig blau, nach einiger Zeit gelb.

λ_{max} in Acetanhydrid: 678 m μ ; log E 4, 839.

$\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{NO}_5\text{Cl}$ Ber.: C 66,45% H 4, 89%

Gef.: C 66,21% H 5, 08%

[9-(Xanthylium)]-[1-(4-dimethylaminophenyl)]-hexamethin-
cyanin-perchlorat(XXXV)

150 mg 9-Methylxanthyliumperchlorat und 100 mg p-Dimethylaminophenylpentadien-(1,3)-al-(5) werden in festem Zustande vermisch, 5 ccm Acetanhydrid hinzugegeben und ca 5 Minuten auf 80-90° erhitzt. Es ist darauf zu achten, die Komponenten nicht in Lösung zusammen zu geben, da sonst die Kondensation nicht den gewünschten Verlauf nimmt. Das Farbstoffperchlorat fällt selbst bei tagelangem Stehen in der Kälte nicht kristallin aus, so daß man gezwungen ist, dieses durch vorsichtiges Überschichten mit Äther als dunkelblaues, amorphes Pulver niederzuschlagen. Der Farbstoff ist in Eisessig, Alkohol etc. sehr schwer löslich und zudem thermisch derart unstabil, daß man ihn zur Reinigung in Aceton lösen (ev. von festen Bestandteilen abfiltrieren) und mit Äther niederschlagen muß.

Lösungsfarben: Acetanhydrid grünstichig blau, Eisessig grünstichig blau, Alkohol + NaOH Entfärbung; H_2SO_4 konz. violett, nach ca 15 Minuten orangegelb.

$\lambda_{\max}$ in Acetanhydrid: 686 m μ ; log E 4, 22.

C₂₇H₂₄NO₅Cl Ber.: C 65, 8% H 5, 06%

Gef.: C 65,46% H 5, 24%

4-(p-Dimethylaminostyryl)-flavylium-perchlorat(XXXVI)

(Vergl. auch R. Wizinger und A. Luthiger, Helv. chim. Acta 36, 526 (1953).)

Man löst je 1/1000 Mol 4-Methylflavyliumperchlorat und p-Dimethylaminobenzaldehyd separat in je 5 ccm abs. Äthanol. Beim Zusammengeben der beiden kalten Lösungen schlägt die Farbe fast sofort nach blau um und nach ganz kurzer Zeit fallen grüne verfilzte Nadelchen des Farbstoffperchlorates aus. Abnutschen und Waschen mit viel Alkohol. Umkristallisiert wird aus Eisessig; schöne grüne Nadeln mit metallisch glänzender Oberfläche. (Auch beim Zusammengeben der Komponenten, gelöst in Eisessig, erhält man den Farbstoff; die Kondensation nimmt dabei allerdings wesentlich mehr Zeit in Anspruch).

Lösungsfarben: Acetanhydrid grünstichig blau, Eisessig grünstichig blau, Alkohol grünstichig blau, Alkohol + NaOH Entfärbung, H₂SO₄ konz. gelb.

$\lambda_{\max}$ in Acetanhydrid: 680 m μ ; log E 4, 795.

[4-(Flavylium)]-[1-(4-dimethylaminophenyl)]-tetramethincyanin-perchlorat (XXXVII)

1/1000 Mol 4-Methylflavyliumperchlorat und 1/1000

Mol p-Dimethylaminozimtaldehyd werden separat in je 5 ccm abs. Alkohol gelöst. Die beiden Lösungen werden nun kalt zusammengegeben, wobei nach kurzer Zeit die Farbe nach grün umschlägt und das Farbstoffperchlorat als grünes mikrokristallines Pulver ausfällt. Dieses wird abgenutscht und mit viel Alkohol gewaschen. Umkristallisiert wird aus wenig Acetanhydrid; es ist dabei darauf zu achten, nicht zu hoch zu erhitzen, da der Farbstoff thermisch recht instabil ist. Grüne, an der Oberfläche bronzierende Kriställchen. (Auch beim Zusammengeben der Komponenten gelöst in Eisessig, erhält man den Farbstoff, allerdings nimmt dann die Kondensation einen wesentlich langsameren Verlauf. Ebenfalls zur Kondensation eignet sich ein Gemisch Alkohol/Eisessig 1:1; man erhält dabei das Farbstoffperchlorat in Form schöner, grüner Nadelchen).

Lösungsfarben: Acetanhydrid grün, Eisessig grün, Alkohol + NaOH gelb, H_2SO_4 konz. gelborange.

λ_{max} in Acetanhydrid: 746 m μ ; log E 4, 814.

$C_{27}H_{24}NO_5Cl$ Ber.: C 67, 8 % H 5, 06%

Gef.: C 68, 07% H 5, 32%

[4-(Flavylium)]-[1-(4-dimethylaminophenyl)]-hexamethincyanin-perchlorat (XXXVIII)

1/1000 Mol 4-Methylflavyliumperchlorat und 1/1000 Mol p-Dimethylaminophenylpentadien-(1,3)-al-(5) in je 2,5 ccm Acetanhydrid separat lösen. Die beiden Lösungen zusammengeben und ganz kurz (höchstens 1/2 Minute auf

90-100° erhitzen. Die Reaktionslösung wird dabei grün. Es wird nun abgekühlt und das Farbstoffperchlorat, das auch bei starkem Einengen der Lösung am Vakuum und tagelangem Stehen in der Kälte nicht kristallin zu erhalten ist, durch vorsichtiges Überschichten der Lösung mit Äther in Form eines schwarzen, amorphen Pulvers niedergeschlagen. Dieses wird abgenutscht und zur Verhinderung von Schmierbildung gründlich mit Äther gewaschen. Zur Reinigung wird der Farbstoff mehrmals in Aceton gelöst (evtl. vom Unlösbaren abfiltriert) und durch Überschichten mit Äther als grünschwarzes Pulver niedergeschlagen.

Lösungsfarben: Acetanhydrid grün, Eisessig grün, Alkohol grün, Alkohol + NaOH orange, H₂SO₄ konz. rotorange.

λ max in Acetanhydrid: 706 und 805 m μ ; log E 4,064 und 3, 714.

C ₂₉ H ₂₆ NO ₅ Cl	Ber.: C	69, 2 %	H	5, 18%
	Gef.: C	69, 47%	H	4, 96%

III.) Zusammenfassung

- 1.) Es wird in großen Zügen eine Charakteristik der Polyene, der symmetrischen und unsymmetrischen Cyanine, sowie der zu ihnen zählenden Hemicyanine gegeben.
- 2.) Die Synthese des bislang nicht zugänglichen p-Dimethylaminophenylpentadienals wird ausführlich beschrieben.
- 3.) Durch Kondensation dieses Aldehyds mit 11 heterocyclischen Methylcarbeniumsalzen werden p-Dimethylaminophenylhexamethincyanine ($n = 3$) dargestellt. Ebenso werden, soweit nicht bekannt oder verfügbar, die niederen Vinylogen ($n=1$ u. 2) dieser Hemicyanine durch Kondensation der entsprechenden Methylcarbeniumperchlorate mit p-Dimethylaminobenzaldehyd bzw. p-Dimethylaminozimtaldehyd synthetisiert. Der Mechanismus solcher Kondensationsreaktionen wird eingehend diskutiert. Ferner werden einige Farbsalze mit $n=0$ hergestellt.
- 4.) Die Absorption dieser Farbstoffe wird quantitativ ausgemessen und im Rahmen der Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe ausgewertet. Dabei zeigt sich, daß zwischen der Größe der ersten Vinylensprünge und den Absorptionsmaxima der Anfangsglieder der verschiedenen Reihen keine Parallellität besteht.

Durch vergleichende Überlegungen wird herausgestellt, daß die Farbstoffe mit $n=0$ nur sehr bedingt als die Grundkörper der daran anschließenden vinylogenen Hemicyanine aufgefaßt werden können.

- 5.) Es zeigt sich, daß die Reihen der p-Dimethylamino-phenylhemicyanine sehr stark konvergieren, d. h. daß die Vinylensprünge mit fortschreitender Länge der Methinkette immer kleiner werden. Der Grad und der Umfang der Konvergenz ist im Großen und Ganzen der Größe der ersten Vinylenverschiebung proportional. In 3 Fällen treten beim Übergang von den Tetra- zu den Hexamethincyaninen sogar negative Vinylensprünge auf. Letzteres sei allerdings nur mit angemessenem Vorbehalt erwähnt, da zur eindeutigen Abklärung dieses Sachverhalts das Gebiet noch weiter ausgebaut werden müßte.
- 6.) Beim Vergleich ähnlich gebauter Hemicyanine ergibt sich, daß der Grad der Konvergenz von der Stärke der endständigen Auxochrome abhängig ist. Phenylhemicyanine konvergieren wesentlich schwächer als die entsprechenden p-Dimethylaminophenylhemicyanine. Dazwischen stehen diejenigen mit den Anisyl- und Furylengruppen, die in ihrer optischen Wirkung ungefähr gleich sind. Die Farbstoffe mit dem endständigen p-Dimethylaminophenylrest absorbieren durchwegs bei längeren Wellen als die entsprechen-

den Farbsalze der anderen Reihen.

- 7.) Die Mittelwertsregel wird erörtert und die Deviationen in den einzelnen Reihen nach zwei Methoden berechnet. Dabei ergibt sich, daß die negativen Abweichungen mit zunehmender Ausdehnung der Polymethinkette sukzessive größer werden. An Hand einer graphischen Beziehung wird eine Korrelation abgeleitet, die es gestattet, die ungefähre Größe der Abweichungen bei weiterer Verlängerung der Methinkette zu berechnen. Bemerkenswert ist auch das Auftreten einer positiven Abweichung; auf diese bis jetzt noch ungeklärte Problematik wird speziell hingewiesen.
- 8.) Auf Grund der sehr niedrigen Extinktionswerte der Hexamethinemicyanine ($n=3$) und durch einige theoretische Überlegungen über sterische Effekte, wird auf das Auftreten ausgeprägter cis - trans - Isomerie geschlossen.

C u r r i c u l u m v i t a e

Am 10. Januar 1931 wurde ich, Georg Peter Folz, als Sohn des Jakob Folz und seiner Ehefrau Agathe geb. Wilhelm, in Hohenecken/Pfalz geboren.

Nach vier Jahren Volksschule besuchte ich das 9-klassige Mathematisch-Naturwissenschaftliche Gymnasium in Kaiserslautern und schloss im Sommer 1950 mit der Reifeprüfung ab.

Im Wintersemester 1950/51 immatrikulierte ich mich an der Hochschule Bamberg zum Studium der Chemie, welches ich ab Sommersemester 1953 an der Universität Fribourg fortsetzte, wo ich auch die Vorexamina in Anorganischer und in Physikalischer Chemie ablegte. Zum Wintersemester 1955/56 wechselte ich dann an die Universität Basel. Nach bestandenem Vorexamen in Organischer Chemie und Farbenchemie begann ich 1957 bei Herrn Prof. Dr. R. Wizinger vorliegende Dissertation. In dieser Zeit war ich gezwungen zur Bestreitung meines Lebensunterhaltes und der Studienkosten, während der Semesterferien und teilweise auch während der Semester, als Werkstudent zu arbeiten.

Seit 1. Mai 1961 bin ich Assistent am Institut für Farbenchemie.

